

INFORMATION REPORT INFORMATION REPORT

CENTRAL INTELLIGENCE AGENCY

This material contains information affecting the National Defense of the United States within the meaning of the Espionage Laws, Title 18, U.S.C. Secs. 793 and 794, the transmission or revelation of which in any manner to an unauthorized person is prohibited by law.

S-E-C-R-E-T

25X1

COUNTRY USSR

REPORT

SUBJECT Soviet Scientific Publications

DATE DISTR. 22 August 1958

NO. PAGES 1

REQUIREMENT NO. RD

REFERENCES

DATE OF INFO.

25X1

PLACE & DATE ACQ.

25X1

SOURCE EVALUATIONS ARE TENTATIVE. APPRAISAL OF CONTENT IS TENTATIVE.

four Russian-language scientific publications

1. Trudy Gosudarstvennogo Nauchno-Issledovatel'skogo i Proyektного Instituta Azotnoy Promyshlennosti (Works of the State Scientific Research and Planning Institute of the Nitrogen Industry), No. 5.
2. Pyatiletniy Problemno-Tematicheskiy Plan Nauchno-Issledovatel'skoy Raboty Uchrezhdeniy Zdravookhraneniya RSFSR na 1956-1960 gody (The Five-Year Problem - Thematic Plan for Scientific Research Work of the Institute of Public Health of the RSFSR for the years 1956-1960).
- 3,4. Trudy Vsesoyuznogo Neftyanogo Nauchno-Issledovatel'skogo Geologorazvedochnogo Instituta (VNIGRI) (Works of the All-Union Scientific Research Institute of Geological Prospecting for Petroleum), No. 114 and No. 116.

When detached from covering memorandum, attachments may be considered UNCLASSIFIED.

25X1

S-E-C-R-E-T-

STATE	X	ARMY	X	NAVY	X	AIR	X	FBI		AEC									
-------	---	------	---	------	---	-----	---	-----	--	-----	--	--	--	--	--	--	--	--	--

(Note: Washington distribution indicated by "X"; Field distribution by "#".)

INFORMATION REPORT INFORMATION REPORT

INFORMATION REPORT INFORMATION REPORT

CENTRAL INTELLIGENCE AGENCY

This material contains information affecting the National Defense of the United States within the meaning of the Espionage Laws, Title 18, U.S.C. Secs. 793 and 794, the transmission or revelation of which in any manner to an unauthorized person is prohibited by law.

25X1

COUNTRY USSR

REPORT

SUBJECT Soviet Scientific Publications

DATE DISTR 22 August 1955

NO. PAGES 1

REQUIREMENT NO. RD

DATE OF INFO

25X1

PLACE & DATE ACQ

25X1

SOURCE EVALUATIONS ARE DEFINITIVE. APPRAISAL OF CONTENT IS TENTATIVE.

Four Russian-language scientific publications

1. Trudy Gosudarstvennogo Nauchno-Issledovatel'skogo i Proyektirnogo Instituta Azotnoi i Promyshlennosti (Works of the State Scientific Research and Planning Institute of the Nitrogen Industry), No. 5.
2. Publitsiya, Problemy i Zadachi (The Five-Year Problem - Thematic Plan for Scientific Research Work of the Institute of Public Health of the USSR for the years 1956-1960).

Trudy Vsesoyuznogo Nauchno-Issledovatel'skogo Geologorazvedochnogo Instituta (Works of the All-Union Scientific Research Institute of Geological Prospecting for Petroleum), No. 114 and No. 115.

When detached from covering memorandum, attachments are to be considered UNCLASSIFIED.

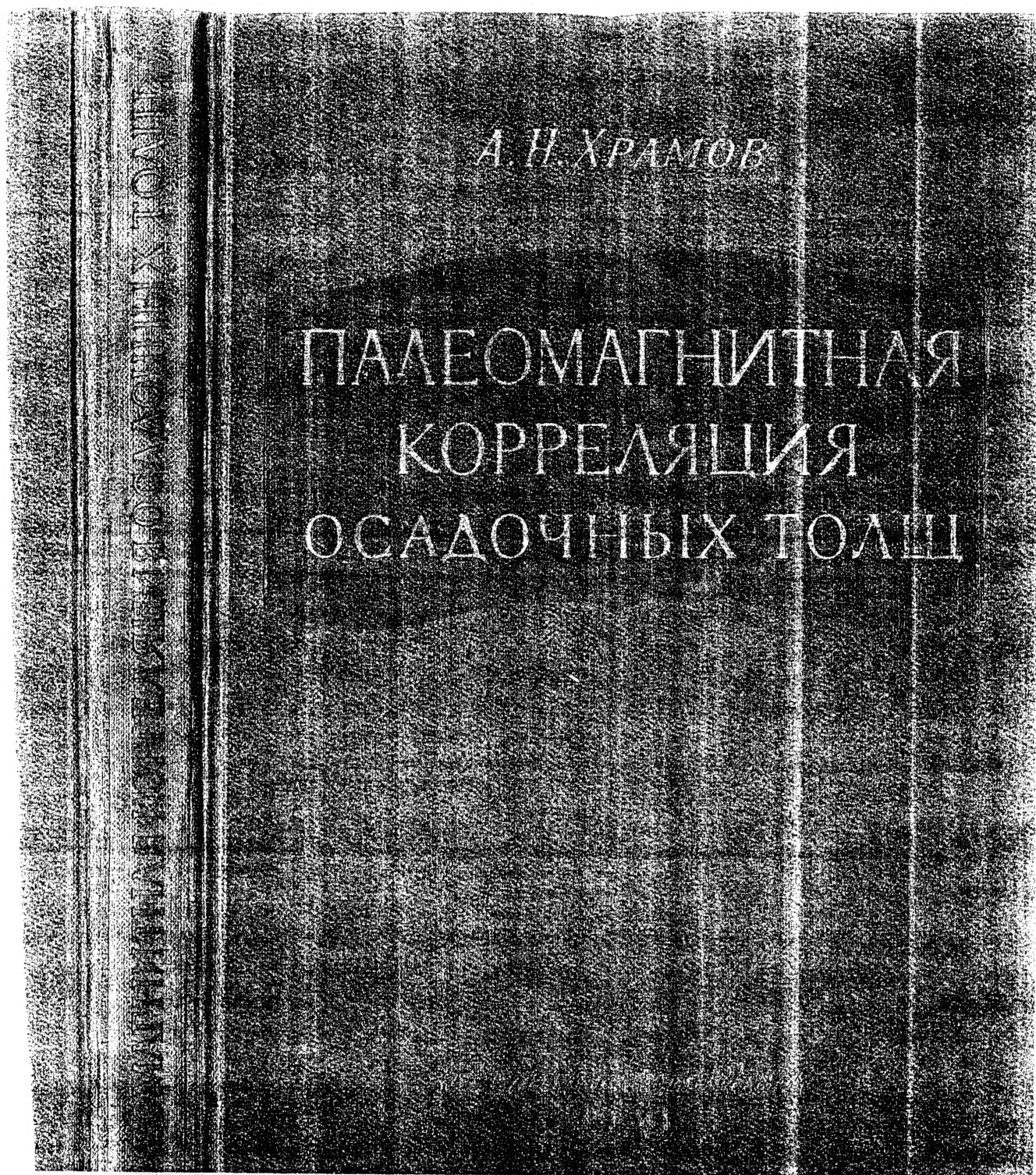
25X1

ATTACHMENT(S) _____

MICROFILMED

ATTN: ARMY NAVY AIR BI AEC

Field distribution indicated by "X". Field distribution by "Z".



Т Р У Д Ы
ВСЕСОЮЗНОГО НЕФТЯНОГО НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОГО
ГЕОЛОГОРАЗВЕДОЧНОГО ИНСТИТУТА (ВНИГРИ)

Выпуск 116

А. Н. ХРАМОВ

ПАЛЕОМАГНИТНАЯ
КОРРЕЛЯЦИЯ
ОСАДОЧНЫХ ТОЛЩ



ГОСУДАРСТВЕННОЕ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО
НЕФТЯНОЙ И ГОРНО-ТОПЛИВНОЙ ЛИТЕРАТУРЫ
ЛЕНИНГРАДСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ
Ленинград 1958

11—5—4

Работа содержит сводку основных достижений в области палеомагнетизма, изложение основ нового — палеомагнитного — метода корреляции и расчленения осадочных толщ, описание методики и результатов палеомагнитных исследований в Западной Туркмении и некоторых других районах. Даются рекомендации в отношении программы и методики дальнейших палеомагнитных исследований.

Книга рассчитана на широкие круги геологов и геофизиков, а также на исследователей, приступающих к палеомагнитным работам, направленным как на разрешение ряда вопросов стратиграфии, так и на изучение геологической истории магнитного поля Земли.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время большое внимание уделяется изучению методов стратиграфической корреляции и расчленения немых осадочных толщ. Значительные успехи, достигнутые минералогическим, литологическим, ритмо-стратиграфическим и другими разрабатываемыми методами, ни в какой мере не снижает актуальности поисков новых методов решения этих задач. Дело в том, что ни один из существующих методов, в том числе и палеонтологический, вообще говоря, не позволяет выявлять синхронные, в строгом смысле, события геологической истории. Для некоторых методов это становится ясным уже при составлении региональных стратиграфических схем и для всех без исключения — при переходе к планетарному масштабу. Только радиоактивный метод в принципе свободен от этого недостатка, однако его возможности в создании дробных стратиграфических схем и возрастной корреляции осадочных толщ пока еще довольно ограничены.

Возникновение и быстрое развитие новой отрасли геофизики — палеомагнетизма, т. е. учения о геологической истории магнитного поля Земли, открывает новые перспективы в области геохронологии и стратиграфии. Эти перспективы связаны с тем, что рядом зарубежных работ, проведенных за последние несколько лет, установлено существование весьма значительных изменений магнитного поля Земли в течение ее геологической истории. Выявлены два вида изменений магнитного поля Земли как целого: медленное направленное изменение магнитного поля, связанное с миграцией географических полюсов и инверсии поля — неоднократные и быстрые перемены знака полярности магнитного поля Земли.

Возможность восстановления геологической истории магнитного поля Земли обусловлена наличием своеобразных «отпечатков» древнего магнитного поля — в виде естественной остаточной намагниченности горных пород. Эта намагниченность возникает под воздействием магнитного поля Земли: в изверженных породах — при их остывании, а в осадочных — при образовании осадка, благодаря присутствию ферромагнитных компонентов (окислов железа) в его составе. В том и другом случае порода намагничивается по направлению локального земного магнитного

поля эпохи ее образования. Приобретенная таким путем естественная остаточная намагниченность в ряде случаев сохраняется до наших дней, позволяя реконструировать древнее магнитное поле Земли. Планетарный характер крупных изменений этого поля показывает, какие перспективы могут потенциально таиться в методе, основанном на изучении палеомагнетизма — перспективы строго возрастной и планетарной корреляции вулканогенных и осадочных толщ и создания единой для всей Земли геохронологической палеомагнитной шкалы.

Палеомагнитный метод был предложен еще в 1947 г. В. И. Поповым как метод региональной относительной корреляции изверженных формаций. Результаты исследований магнитных свойств осадочных пород, проводившихся, главным образом, в течение последних десяти лет, позволяют надеяться на то, что новый метод с тем же успехом можно попытаться применить и для решения вопросов корреляции и расчленения осадочных толщ.

Несмотря на то, что вся история изучения магнитных свойств осадочных пород едва составляет два десятилетия, а палеомагнетизм как отрасль геофизики возникает буквально на наших глазах, постановка проблемы палеомагнитной корреляции и расчленения осадочных толщ далеко не случайна: кроме потребностей практики, она подготовлена значительным количеством работ по смежным, но чрезвычайно близким вопросам. Этими работами были установлены весьма важные положения и факты, которые и послужили основой выдвижения проблемы. Здесь нет никакой возможности дать хотя бы краткий исторический обзор данных работ, которые относятся, на первый взгляд, к самым различным вопросам — это дело специального монографического исследования. Автор поэтому вынужден ограничиться в отношении более ранних работ упоминанием лишь некоторых, основных, а из позднейших привести только те, которые непосредственно касаются вопроса.

Естественный остаточный магнетизм магнитного железняка был известен в Китае, по крайней мере, за 2600 лет до нашей эры. Значительно позже было установлено, что им обладают очень многие магматические породы. Роберт Бойль в 1691 г. обнаружил наличие остаточной намагниченности у кирпичей [Кенигсбергер (Koenigsberger) 1936].

В 1853 г. Меллони, исследуя эффузивы Южной Италии, установил, что при нагревании на несколько сот градусов они теряют остаточную намагниченность, а при охлаждении в земном магнитном поле вновь ее приобретают. Этим было положено начало целому ряду хотя и эпизодических, но довольно многочисленных работ по исследованию остаточной намагниченности изверженных пород и керамических изделий [Шевалье (Chevallier), 1925; Ф. Ю. Левинсон-Лессинг, 1927; Матуюма (Matuyama), 1929;

Меркантон (Mercanton), 1933]. Изучались интрузии разного возраста, лавовые потоки от третичных до исторически современных включительно (до 1911 г.), а также обожженные этими потоками глины, керамика бронзового века и гальштаттской культуры, этрусские и римские вазы и кирпичи исторических памятников. Были установлены следующие факты, которые необходимо отметить:

1) остаточный магнетизм обожженных глин, кирпичей и керамики весьма устойчив по отношению к внешним магнитным полям и сильным ударам; коэрцитивная сила этих материалов достигает 70 эрст;

2) новейшие лавовые потоки Этны намагничены в направлении действовавшего в момент их застывания геомагнитного поля, которое было установлено из непосредственных наблюдений; это верно также и для обожженной в естественных условиях глины, кирпичей и керамики;

3) естественная остаточная намагниченность многих более древних интрузий и эффузивов сильно отличается по направлению от современного геомагнитного поля, причем выделяется группа пород, намагниченных прямо противоположно современному полю [Кенигсбергер, 1930; Меркантон 1933].

Авторам этих работ принадлежат первые попытки реконструкции геомагнитного поля в прошлом по материалам известного возраста. Из факта обратной намагниченности многих раннечетвертичных и третичных базальтовых потоков Шпицбергена, Ян-Майена, Дальнего Востока и Австралии был сделан вывод о том, что в то время геомагнитное поле было противоположным современному [Матуяма, 1929; Меркантон, 1933]. Тогда же было указано на возможность решения и обратной задачи — определение возраста по направлению остаточной естественной намагниченности.

Сводку этим работам, а также и своим более ранним исследованиям, дал Кенигсбергер в докладе на XVI сессии Международного Геологического Конгресса в 1933 г. «Остаточный магнетизм и измерение геологического времени» [1936]. Им, по-видимому, впервые была научно поставлена данная проблема, критически рассмотрены предыдущие работы, а также произведены многочисленные эксперименты по определению ряда магнитных параметров многих магматических и метаморфических пород и их зависимости от температуры, химического состава, возраста и условий образования [1934, 1935]. Было установлено, что главными носителями ферромагнетизма этих пород являются магнетит и его разновидности и маггемит, а высокая естественная остаточная намагниченность возникла при остывании породы в геомагнитном поле. Впервые были намечены условия, которым должны удовлетворять породы при использовании их естественной остаточной намагниченности для геохронологических целей. Несколько

позже, в 1938 г. Кенигсбергером же впервые было дано теоретическое объяснение явления сильного намагничивания ферромагнитных пород при остывании их в магнитном поле — теория термореманенца. Современное краткое изложение этой, сейчас общепризнанной, теории, с учетом новейших советских работ, из которых следует отметить работу Т. Н. Розе [1949], приведено в статье М. А. Грабовского [1953]. Исследованиями Кенигсбергера было положено начало систематическому изучению магнитных свойств магматических и метаморфических пород.

Следует указать на то, что ранние работы по определению магнитного поля Земли в геологическом прошлом не привлекли в свое время достаточного внимания ни геологов, ни геофизиков. Геологам, вероятно, помешала вера во всемогущество биостратиграфического и зарождавшегося в то время радиоактивного методов, геофизики же никак не могли допустить возможности инверсий магнитного поля Земли в геологическом прошлом — уж слишком фундаментальным, неизменным, казалось явление земного магнетизма. К тому же, общепризнанной теории земного магнетизма не существовало до самого последнего времени.

Кроме того, многочисленные лабораторные эксперименты, начатые еще Меркантоном в 1923 г. [Телье (Thellier), 1950], установили возможность размагничивания и перемагничивания многих изверженных пород в земном магнитном поле иногда при обычной температуре и за короткое время. Хотя уже Ф. Ю. Левинсон-Лессинг [1927] доказал устойчивость остаточной намагниченности некоторых изверженных пород, а впоследствии эта устойчивость была доказана и для третичных и четвертичных лав, только еще зарождавшийся метод определения древнего магнитного поля по изверженным породам был уже дискредитирован.

Это привело к тому, что, несмотря на увеличивавшиеся с каждым годом примеры отрицательных магнитных аномалий, вызванных обратно намагниченными изверженными породами и рудами, обратную намагниченность объясняли каждый раз самыми разнообразными частными механизмами: существованием в прошлом сильных местных аномальных магнитных полей, влиянием вмещающих пород, минералогическими особенностями, действием молнии и пр. [Л. Д. Берсудский, 1937; В. И. Почтарев, 1952]. Несмотря на то, что впоследствии при более внимательном изучении эти объяснения ставились под сомнение, гипноз существенной неизменности магнитного поля Земли был настолько действителен, что больше к этому вопросу не возвращались.

Потребности развивающейся магниторазведки в середине 30-х годов привели к необходимости изучения магнитных свойств не только изверженных пород, но и осадочных пород. Немало

способствовала началу этого изучения и возможность магнитного каротажа скважин.

Одной из самых ранних и, вместе с тем, очень интересной работой явилось проведенное АзНИИ исследование восприимчивости осадков, слагающих продуктивную толщу Апшеронского полуострова [К. П. Козин, 1929; М. Пейсик и Л. Горбенко, 1934]. Была измерена магнитная восприимчивость около 900 образцов кернов буровых скважин. По-видимому, впервые было установлено, что осадочные породы могут обладать относительно очень высокими значениями восприимчивости. Так, по данным М. Пейсика и Л. Горбенко, среднее значение восприимчивости для продуктивной толщи составляет $700 \cdot 10^{-6}$ CGSM, причем для отдельных образцов она достигает $5000 \cdot 10^{-6}$ CGSM. Козиным, Пейсиком и Горбенко, по-видимому впервые, был проведен опыт расчленения и корреляции разрезов скважин по величине восприимчивости κ , причем были получены обнадеживающие результаты.

Изучение восприимчивости осадков проводили ВСЕГЕИ, ВИРГ, а в последнее время этим занимаются также и организации, проводящие опорное бурение [Д. Я. Нестеров, 1940; А. В. Вешев, 1950; М. Л. Озерская, 1950].

А. Г. Калашниковым в 1941 г. впервые была сделана попытка использовать данные о величине магнитной восприимчивости различных осадочных пород, взятых из скважин Московской области, для суждения об условиях их образования; при этом был получен ряд важных выводов о направлении и источниках сноса.

К. Г. Бронштейн в 1953 г. при составлении магнитометрической карты Европейской части СССР дал сводку по определениям восприимчивости кристаллических и осадочных пород Русской платформы по литературным и собственным материалам. Позднее эта сводка в переработанном виде была им опубликована в печати [1954]. Установлено, что средние величины магнитной восприимчивости для литологических разностей без учета их возраста нехарактерны: доминирует связь восприимчивости с геологией, с возрастом образца. Наблюдается некоторая периодичность в распределении восприимчивости: резкое ее увеличение соответствует периодам усиленного накопления железных руд. К. Г. Бронштейн также указал на возможность решения вопросов стратиграфического расчленения осадков по восприимчивости.

Долгое время изучали лишь восприимчивость осадочных пород, считая, что наличие естественной остаточной намагниченности для них — явление более или менее случайное и для практических целей использовано быть не может. Этот взгляд является распространенным и до сего времени, хотя ряд советских ученых, в том числе и академик П. П. Лазарев (см. ниже), указывали

на необходимость изучения остаточной намагниченности осадков.

Изучение земного магнетизма, а особенно вековых вариаций геомагнитного поля, все же обратило внимание на естественную остаточную намагниченность осадочных пород как на материал, который может быть использован для суждения о прошлом геомагнитного поля.

Элмор (Elmore) [1938] установил, что уже коллоидные растворы магнетита и маггемита намагничиваются в земном магнитном поле, причем каждая коллоидная частичка ведет себя как постоянный магнит. Позже Бенедикт (Benedikt) [1942] показал, что осадок ферромагнитных частиц, отлагающийся в магнитном поле, обладает остаточной намагниченностью.

Мак-Ниш и Джонсон в 1938—1940 гг. исследовали естественную остаточную намагниченность современных донных осадков Атлантического океана близ Лабрадора и ленточных глин Новой Англии, самые древние из которых имеют возраст 20 000 лет. Те и другие показали остаточную намагниченность, несколько отличающуюся по направлению от современного геомагнитного поля в этих районах. Так по ленточным глинам, склонение колеблется в пределах от -30° до $+30^\circ$ (положительное — восточное склонение). Авторы справедливо предположили, что данные по этим осадкам реконструируют геомагнитное поле во время их образования; однако слишком поспешно обобщили этот вывод на другие породы. Исинг уже в 1943 г. обнаружил нестабильность остаточной намагниченности некоторых ленточных глин Северной Европы.

А. Г. Калашниковым [1941] было обнаружено наличие ферромагнитных свойств, в том числе и естественной остаточной намагниченности у ряда осадков Московской области. Примерно в то же время этот факт был установлен и для осадочных пород Донбасса, Предкавказья, Ашшеронского полуострова [Г. С. Морозов и Г. Н. Строцкий, 1939; А. И. Дюков, 1946].

В 1940—1944 гг. академик П. П. Лазарев, а также С. Н. Альтгаузен и Б. П. Вейнберг указывали на необходимость изучения естественной остаточной намагниченности изверженных и осадочных пород и керамики для определения магнитного поля Земли в прошлые эпохи [О. Н. Альтгаузен, 1944; Б. П. Вейнберг, 1940; П. П. Лазарев, 1943].

В. И. Попов в 1947 г. предложил новый метод региональной относительной стратиграфической корреляции изверженных формаций — по вектору естественной остаточной намагниченности, измеряемому на магнитометре в отобранных ориентированных образцах. В. И. Поповым была предложена методика отбора образцов для этих исследований и методика обработки результатов измерений. Возможность корреляции и расчленения этим методом

осадочных толщ В. И. Поповым не допускалась, не было обращено внимание и на громадные потенциальные возможности нового метода, связанные с планетарным характером магнитного поля Земли. Никаких палеомагнитных исследований в дальнейшем, к сожалению, не велось.

Тем временем за рубежом изучение естественной остаточной намагниченности осадочных пород с целью воссоздания геомагнитного поля в прошлые эпохи шло своим чередом. В 1948 г. Джонсон, Мерфи и Торресон исследовали донные осадки в различных пунктах южной части Тихого океана. Было установлено, что средние значения наклонения за последний миллион лет отличаются от современных для различных пунктов на величины от 2 до 26°. Эти же исследователи продолжали изучение ленточных глин Новой Англии.

Торресон, Мерфи и Грахам в 1949 г. исследовали естественную остаточную намагниченность 99 образцов пологолежащих осадочных пород из восьми различных пунктов США. Большинство образцов относятся к плиоцену, миоцену и эоцену, часть — к юре. Примерно две трети всех образцов по направлению их естественной остаточной намагниченности ненамного отличаются друг от друга. Среднее склонение по ним весьма близко к 0, а наклонение равно 63° (современное $J = 69^\circ$). Часть миоценовых и эоценовых образцов и большинство юрских дают весьма различные направления естественной остаточной намагниченности, резко отличающиеся от направления современного земного поля, в ряде случаев — ему противоположные. Авторы делают вывод, что геомагнитное поле существенно не изменилось за последние 50 млн. лет, среднее его направление — по географическому меридиану. Вопрос о «ненормально» намагниченных образцах они оставляют открытым.

В том же году Грахам специально исследовал вопрос о том, способны ли осадочные породы сохранять свою естественную остаточную намагниченность в течение длительных интервалов геологического времени и насколько она представляет геомагнитное поле в момент их образования. Грахам (Graham) [1949] предложил два метода испытания стабильности: 1) изучить направления естественной остаточной намагниченности в точках с различными азимутами и углами падения; 2) изучить направления естественной остаточной намагниченности галек породы в вышележащих конгломератах. Грахам изучал четвертичные ленточные глины, миоценовые, эоценовые и силурийские терригенные породы. Было установлено, что при некоторых условиях, которые не необычны (в частности, при отсутствии значительной температурной и химической метаморфизации), ряд осадочных пород сохраняет свою естественную остаточную намагниченность неопределенно долгое время. Смятые в складки в герцинский цикл

силурийские отложения дали, после учета пространственного положения образцов, то же направление намагниченности, что и пологолежащие. Отсюда были сделаны два важных вывода: во-первых, смятие в складки не изменило первоначального направления намагниченности в каждом отдельном куске породы, во-вторых, направление естественной остаточной намагниченности этих пород не изменилось за последние 200 млн. лет. Отмечено также, что один из горизонтов в силурийских отложениях намагничен в направлении, противоположном остальным, причем это свойство выдерживается по простиранию по крайней мере на 90 км.

Нагата (Nagata) [1949], исследуя четвертичные осадки одного из районов Японии, датированные радиоактивным методом, нашел, что за время с 48 тыс. по 33 тыс. лет назад склонение в этом районе изменилось от -20 до $+50^\circ$ а наклонение — от $+40$ до $+70^\circ$.

В продолжение этих работ Каваи (Kawai) [1951] изучал естественную остаточную намагниченность образцов от верхнего миоцена до современных — из 6-километровой толщи геосинклинальных отложений одного из районов Средней Японии. Было отобрано и изучено 150 образцов. По материалам исследования естественной остаточной намагниченности этих образцов, склонение за промежуток времени от верхнего миоцена до верхнего плейстоцена колеблется в пределах от -30 до $+30^\circ$, а наклонение от -10 до $+60^\circ$. Никаких исследований магнитной стабильности образцов, однако, не было произведено. Изучались также миоценовые осадки (пески, гравелиты, алевролиты, туфы) Средней Японии и синхронные туфовым слоям лавовые потоки той же области. Несколько лавовых потоков и один из туфовых слоев оказались намагниченными противоположно современному геомагнитному полю. Отсюда Каваи заключил, что обратно намагниченные туфы и лавовые потоки синхронны, что не противоречило и геологическим данным.

Изучение остаточной намагниченности кирпичей исторических памятников продолжают Э. Телье и О. Телье [1937; 1938; 1951; 1952]. Эти работы проводятся с целью восстановления векового хода геомагнитного поля в течение последних 2500 лет. В обзоре, посвященном истории изучения прошлого магнитного поля Земли, Э. Телье [1950] сообщает о проведенных им многочисленных экспериментах, доказавших стабильность остаточной намагниченности обожженной глины — как в естественных условиях, так и керамики и кирпичей и пригодность этих материалов для восстановления истории магнитного поля Земли.

Л. Неель в 1951 г. теоретически предсказал четыре способа возникновения остаточной намагниченности в направлении, противоположном приложенному магнитному полю, возможных при

взаимодействии различных ферромагнитных компонентов породы в процессе температурных и химических изменений. Неель высказал предположение, что все наблюдающиеся примеры обратной намагниченности пород могли бы быть объяснены этим путем. Это объяснение очень устраивало противников возможности существования в геологическом прошлом магнитного поля Земли, противоположного современному.

Мнение о существенной неизменности магнитного поля Земли, казалось, восторжествовало, когда Т. Нагата [1951], наконец, нашел дацит, в котором осуществляется один из этих механизмов — взаимодействие двух различных компонентов в ферромагнитных зернах при остывании породы с высоких температур. Советские геофизики также отдали дань увлечению представившейся возможностью объяснения всех известных примеров обратной намагниченности пород [М. А. Грабовский, 1953].

Брукшу в 1953 г. сообщил о дискуссии по вопросу о магнетизме горных пород, проведенной в Англии. Участники дискуссии привели множество примеров обратной естественной остаточной намагниченности, преимущественно изверженных пород, причем по вопросу о природе этой намагниченности мнения разделились — одни считали возможными обращения магнитного поля Земли в прошлом, другие отстаивали гипотезу Нееля-Нагаты.

В дальнейшем число примеров обратно намагниченных изверженных пород все увеличивалось, в то время как экспериментального подтверждения осуществления механизма Нееля-Нагаты больше не было найдено. Наоборот, каждый раз устанавливалось, что этим свойством данная порода не обладает. Это было сделано, в частности, Рошем (Roche) [1953] для третичных базальтовых потоков Оверни и самим Нагатой [1953] для базальтов, ранее изучавшихся Матуюма (см. выше).

Убедительное доказательство обращений магнитного поля Земли в геологическом прошлом было дано Хосперсом (Hospers) [1954]. На основании изучения естественной остаточной намагниченности четвертичных и третичных базальтовых потоков Исландии он пришел к выводу о том, что магнитное поле Земли через каждые 250—500 тыс. лет меняет свой знак, т. е. южный и северный магнитные полюса меняются местами, причем сам процесс изменения длится около 10 тыс. лет.

Хосперс [1954, 1955] отметил, что все ленточные глины и базальтовые потоки, более молодые, чем раннечетвертичные, намагничены нормально, причем так, что среднее положение магнитных полюсов за это время совпадает с географическими полюсами. На этом основании он предложил метод определения географических полюсов в прошлом по данным о естественной остаточной намагниченности пород. Хосперс же обратил внимание на значение явления ритмического чередования нормально и обратно

намагниченных зон в разрезах серий лавовых потоков Исландии для корреляции подобных образований. Этот же автор, а позднее, окончательно, Эйнарссон (Einarsson) и Сигургеирссон (Sigurgeirsson) [1955] доказали невозможность объяснения обратной намагниченности исландских потоков действием механизма Нееля-Нагаты. Более того, Брукшоу (Bruckshaw) [1954] показал, что громадное большинство известных случаев обратной намагниченности пород нельзя объяснить действием ни одного из четырех механизмов, предложенных Неелем.

Знания о геологическом прошлом магнитного поля Земли увеличивались не только за счет изучения естественной остаточной намагниченности изверженных пород. Последние три года дали большой материал по естественной остаточной намагниченности осадочных пород и очень ценные сведения были получены и из этой области.

В 1954 г. в Англии была проведена еще одна конференция по вопросу о естественной остаточной намагниченности горных пород. Было сообщено о множестве случаев обратной намагниченности не только изверженных, но и осадочных пород, причем очень важно отметить, что ряд изученных осадочных толщ показывает такое же чередование нормально и обратно намагниченных зон, как и лавовые потоки Исландии. Так в толще торридонских (докембрий) тонкозернистых песчаников северо-западной Шотландии выделяются 16 чередующихся зон нормально и обратно намагниченных пород, варьирующих по мощности от 30 до 600 м. Девять таких же зон было выделено в мергеле кейпера (триас) Англии. Наличие обратной намагниченности было установлено также для древнего красного песчаника (девон), каменноугольных и эоценовых отложений. Для всех этих пород стабильность естественной остаточной намагниченности была доказана как полевыми наблюдениями, так и лабораторными экспериментами. Отметим, что по этим данным положение географических полюсов в палеозое сильно отличалось от современного. Несколько позднее результаты этих работ были изложены в ряде специальных статей [Клегг (Clegg) и др., 1954; Крип (Creer) и др., 1954].

Лабораторные эксперименты переотложения, проведенные над некоторыми из упомянутых выше пород, а также и над ленточными глинами, показали, что при осаднении из воды они намагничиваются в направлении приложенного магнитного поля, причем перемена направления поля уже не изменяет эту намагниченность даже тогда, когда осадок содержит еще очень много воды [Гриффитс (Griffiths) и Кинг (King), 1954]. Что касается самих носителей ферромагнитных свойств осадочной породы, то Энен и Ле Борн (Hénin, Le Borgne) [1953] показали, что повышенная магнитная восприимчивость обязана не присутствию магнетита в составе песчано-алевритовой фракции, а содержанию гематита

(магнетита) в глинистой фракции. Наличием мельчайших частиц гематита в значительной степени определяются магнитные свойства многих осадочных пород, в частности, красноцветов [Гриффитс и Кинг, 1954; Ранкорн (Runcorn), 1955, 1956].

1955 г. проходит под знаком интенсивного расширения палеомагнитных исследований, преимущественно на территории США. Ранкорн [1955; 1956], Грахам [1955] и Доул (Doell) [1955] изучают докембрийские, каменноугольные, пермские, триасовые и меловые красноцветные осадки юго-запада США, главным образом в районе Большого Каньона р. Колорадо, Дюбуа (Du Bois) [1955] — докембрийские и нижнекембрийские базальтовые потоки и красные песчаники района озера Верхнего. Результаты этих работ, при использовании данных, полученных годом раньше в Англии, позволили почти для каждого периода вычислить положение географических полюсов и получить, таким образом, общее представление о движении полюсов за промежуток времени от докембрия до современной эпохи. По этим данным северный полюс в докембрии двигался от южной части Северной Америки к Гавайским островам, в течение нижнего палеозоя — в низких широтах, приближаясь к тихоокеанскому побережью Азии, затем повернул на север и в меловом периоде оказался уже в пределах Северного Ледовитого океана. Было подтверждено также существование частых инверсий магнитного поля Земли в триасе, однако данные, относящиеся к отложениям других возрастов показали, что имелись и весьма длительные эпохи устойчивого состояния магнитного поля — нормального или обратного направления.

Палеомагнитные исследования, результаты которых были опубликованы в 1956 и 1957 гг., охватывают уже не только Северную Америку и Европу, но и Индию, Африку и Австралию [Ранкорн, 1956, Гоу (Gough), 1956, Клегг, Дейч (Deutsch) и Гриффитс, 1956]. Результаты этих работ впервые дали палеомагнитные свидетельства в пользу гипотезы континентального дрейфа.

Одновременно появились и попытки дать сводку всех палеомагнитных данных [Ранкорн, 1955; Ранкорн, 1956, Хауэлл (Howell) и Мартинес (Martinez), 1957].

Подведем некоторые итоги. Изучение естественной остаточной намагниченности горных пород производилось в двух направлениях: с одной стороны, для нужд магнитной разведки, а с другой — с целью познания геологического прошлого магнитного поля Земли. В ходе этих работ установлены причины возникновения естественной остаточной намагниченности как изверженных, так и, в общих чертах, осадочных пород. Выявлено большое число примеров обратной намагниченности пород, что заставляет признать это таким же обычным и широко распространенным явлением, как и нормальная намагниченность. Весьма суще-

ственно, что в целом ряде мощных серий лавовых потоков и осадочных толщ наблюдается ритмическое чередование нормально и обратно намагниченных зон. Это явление в настоящее время интерпретируется как следствие перемен направления намагниченности Земли, происходивших в некоторые эпохи через каждые 250—500 тыс. лет, а иногда значительно реже. Кроме того, в ряде случаев выявляются небольшие изменения магнитного поля Земли, подобные наблюдаемым в настоящее время вековым вариациям. Установлено также наличие очень медленного, охватывающего эры, но в сумме весьма значительного изменения положения геомагнитной оси, связанного с миграцией географических полюсов.

Удивительно, каким образом современное состояние всех этих вопросов не смогло уже несколько лет назад навести широкие круги геологов и геофизиков на мысль о возможности планетарной и притом строго возрастной корреляции и расчленения как изверженных образований, так и осадочных толщ, возможности, которую открывают палеомагнитные исследования.

Когда В. И. Попов в 1947 г. предлагал палеомагнитный метод как метод корреляции изверженных образований, было значительно меньше оснований надеяться на успешность применения этого метода, а его перспективы не казались столь многообещающими, как представляются сейчас. Тем не менее, насколько известно автору, имелись всего две попытки возрастного сопоставления обратно намагниченных изверженных образований [Каваи, 1951; Эйнарссон и Сигурейрссон, 1955].

Только Хосперс [1954] подчеркнул стратиграфическое значение ритмического чередования нормально и обратно намагниченных зон в сериях лавовых потоков. Что же касается осадочных толщ, то даже открытие и здесь подобного же явления, видимо, было истолковано лишь как указание на характер изменения магнитного поля Земли за большие промежутки времени — указание, которое действительно может дать очень многое для теории земного магнетизма. На громадное же значение этого явления для стратиграфии осадочных толщ, судя по литературным данным, до сих пор еще никто не обратил внимания. Лишь в 1955—1956 гг. появилось несколько небольших статей автора настоящей работы, поднявших вопрос о палеомагнитной корреляции осадочных толщ и создания палеомагнитной шкалы времени [А. Н. Храмов, 1955, 1956].

Такое положение, естественно, не сможет долго сохраняться и его ликвидации будет способствовать быстрое развитие палеомагнитных исследований, а также организация при Международном Геофизическом и Геодезическом союзе (в который недавно вошел и Советский Союз) Комитета по палеомагнетизму.

В советской печати, кроме уже упоминавшихся статей автора, посвященных палеомагнитному изучению осадков Западной Туркмении, до сих пор еще не появлялось сообщений о каких-либо палеомагнитных исследованиях на территории СССР. Нет еще и обзорной работы по палеомагнетизму, в которой были бы обобщены результаты, полученные в этой области за рубежом. В то же время, подготовительные работы, касающиеся физических основ палеомагнетизма, уже ведутся [Г. Н. Петрова, 1956; М. А. Грабовский и др., 1956], а ряд организаций, например, Институт физики Земли Академии Наук СССР, Институт Земного магнетизма, Московский и Ленинградский Университеты в 1956 г. непосредственно приступают к палеомагнитным исследованиям. Палеомагнитное изучение осадочных толщ начинают также ВСЕГЕИ и Институты Геологии Академий Наук Узбекской и Туркменской Союзных Республик.

В этих условиях совершенно нетерпимо отсутствие на русском языке работ, излагающих современное состояние знаний в области палеомагнетизма, а также методику палеомагнитных исследований. Предлагаемая вниманию геологов и геофизиков работа является первой попыткой хотя бы в небольшой части восполнить этот недостаток.

В ней изложены также результаты палеомагнитных исследований, которые проводились автором с целью изучения возможности палеомагнитной корреляции осадочных толщ.

Глава I

ПАЛЕОМАГНЕТИЗМ КАК ОСНОВА ПАЛЕОМАГНИТНОГО МЕТОДА КОРРЕЛЯЦИИ И РАСЧЛЕНЕНИЯ ОСАДОЧНЫХ ТОЛЩ

Палеомагнитный метод корреляции и расчленения осадочных и вулканогенных толщ основан на том, что, с одной стороны, магнитное поле Земли, согласно новым данным, сильно и закономерно изменялось в ходе геологической истории, а с другой, — многие горные породы сохраняют следы этих изменений — в виде вектора естественной остаточной намагниченности. Ниже эти два момента будут рассмотрены несколько более подробно.

Изложение основ метода в форме, которая удовлетворила бы как геологов, так и специалистов, работающих в области земного магнетизма и магнетизма горных пород, представляет большие трудности. С одной стороны, необходимо кратко остановиться на элементарных основах этих явлений, а с другой, — дать изложение некоторых вопросов весьма сложных и совершенно еще не разработанных. Эти вопросы связаны, в основном, с природой естественной остаточной намагниченности осадочных пород. Первые существенные результаты в этой области были получены только в последние два года, еще никем не обобщены и сведения о них разбросаны по многочисленным разрозненным статьям в иностранных специальных журналах. Ряд уже известных фактов ждет своего объяснения, многие положения носят дискуссионный характер. Поэтому в отношении физических основ палеомагнетизма автор вынужден, изложив возможные пути возникновения и дальнейшей истории естественной остаточной намагниченности осадочных пород, лишь вкратце коснуться возможной интерпретации некоторых опытных фактов. Результаты проведенных за последнее время палеомагнитных работ будут освещены несколько более подробно. Каждому из этих разделов будут предпосланы краткие сведения об основах явлений магнетизма горных пород и земного магнетизма.

§ 1. О физических основах палеомагнетизма

Магнетизм горных пород. Общие положения

Магнитные свойства горных пород определяются прежде всего магнитными свойствами их минералов. Эти минералы, как и все вещества, по своим магнитным свойствам делятся на диамагнитные, парамагнитные и ферромагнитные. Диамагнетики и парамагнетики имеют очень слабые магнитные свойства, причем вектор намагниченности (магнитный момент единицы объема) определяется простым соотношением

$$\mathbf{I} = \kappa \mathbf{H}, \quad (1)$$

зависия, таким образом, только от магнитного поля \mathbf{H} , действующего в данный момент. Коэффициент κ называется магнитной восприимчивостью; для диамагнетиков он будет величиной отрицательной (порядка -10^{-6}), а для парамагнетиков — положительной (порядка 10^{-6} — 10^{-4}).

Ферромагнитные вещества отличаются не только способностью сильно намагничиваться в магнитном поле (κ здесь положительна и может достигать нескольких десятков единиц), но и тем, что для них не существует такой простой зависимости намагниченности от магнитного поля. Магнитное состояние ферромагнетика, в частности, величина и направление вектора намагниченности, зависит не только от действующего магнитного поля \mathbf{H} , но от всей предшествующей истории намагничивания ферромагнетика. Вектор намагниченности ферромагнетика, следовательно, является векторной суммой индуцированной намагниченности $\mathbf{I}_i = \kappa \mathbf{H}$ и естественной остаточной намагниченности \mathbf{I}_n

$$\mathbf{I} = \kappa \mathbf{H} + \mathbf{I}_n. \quad (2)$$

Возникновение необратимых изменений магнитного состояния ферромагнетика можно видеть на примере зависимости намагниченности \mathbf{I} от намагничивающего поля \mathbf{H} . При увеличении этого поля намагниченность возрастает до определенного для данного ферромагнетика значения — намагниченности насыщения I_s . Если теперь уменьшать магнитное поле, намагниченность также будет уменьшаться, но уже медленнее и при $H = 0$, намагниченность не исчезнет, а будет иметь некоторое значение I_r , называемое изотермической остаточной намагниченностью полного цикла. Чтобы свести остаточную намагниченность к нулю, потребуются приложить некоторое магнитное поле в противоположном направлении. Напряженность этого поля называется коэрцитивной силой H_c . Увеличивая отрицательное поле, опять достигнем насыщения, уменьшая поле, при $H = 0$ получим $-I_r$ и т. д.

Полный цикл этих изменений — петля гистерезиса — изображен на рис. 1.

Естественная остаточная намагниченность I_n природных ферромагнитных минералов может быть лишь в весьма редких случаях непосредственно связана с действием сильных магнитных полей, например при ударе молнии. Основной же причиной возникновения естественной остаточной намагниченности природ-

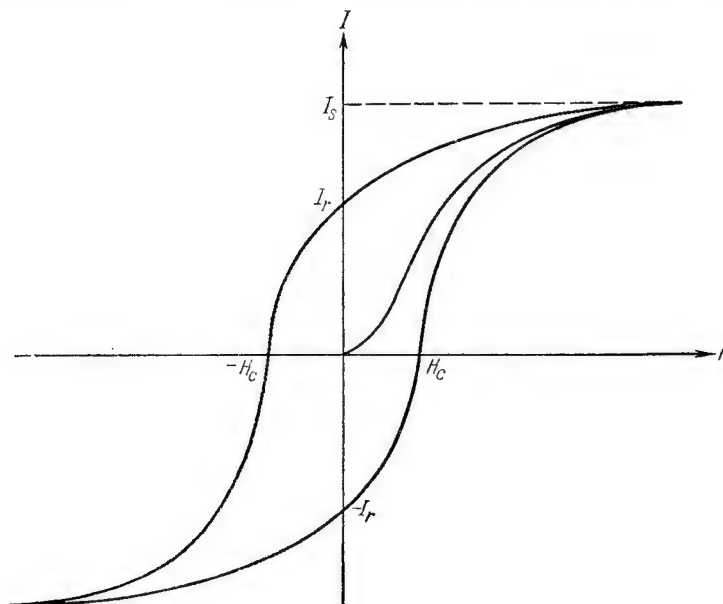


Рис. 1. Петля гистерезиса.

ных ферромагнетиков является наличие магнитного поля Земли. Остаточная намагниченность возникает при любом переходе вещества из парамагнитного состояния в ферромагнитное, например выпадении из раствора, переходе парамагнитного минерала в ферромагнитный (или парамагнитной модификации минерала в ферромагнитную) — при наличии даже такого слабого магнитного поля, как земное. Это явление называется кристаллизационным реманенцем.

С точки зрения происхождения естественной остаточной намагниченности природных ферромагнетиков очень важное значение имеет явление магнитного тренажа [Е. Телье, 1950]. Обнаружено, что приобретаемая в магнитном поле остаточная намагниченность зависит от времени выдержки ферромагнетика в этом поле, будучи в первом приближении пропорциональна логарифму

времени. Таким образом, природные ферромагнетики могут обладать остаточной намагниченностью, возникшей просто в результате воздействия магнитного поля Земли в течение громадных промежутков времени.

Намагниченность ферромагнетика показывает гистерезисную зависимость не только от магнитного поля, но и от температуры и от механических напряжений.

При нагревании ферромагнетика и последующем его охлаждении в магнитном поле возникает термоостаточная намагниченность или термореманент I_{tr} . Величина I_{tr} зависит как от напряженности магнитного поля, так и от интервала температур, в котором оно действует. Наивысшие для данного поля значения I_{tr} получаются при нагревании до точки Кюри (температуры, при которой ферромагнетик резко теряет ферромагнитные свойства) и непрерывном действии магнитного поля во всем интервале температур при охлаждении. Существенно, что даже при очень слабых магнитных полях значения I_{tr} получаются очень высокими.

Краткое изложение теории термореманента можно найти у М. А. Грабовского [1953] и Г. Н. Петровой [1956].

Явлением термореманента, по-видимому, и объясняется, в большинстве случаев, наличие высокой естественной намагниченности ферромагнитных минералов. Она могла здесь возникнуть при охлаждении в земном магнитном поле вслед за кристаллизацией из расплавов и растворов при высоких температурах, а также и в ходе метаморфизации.

Магнитные свойства минералов

Наиболее ярко выраженными ферромагнитными свойствами обладают минералы, относящиеся к классам ферритов, окислов и сернистых соединений железа. Это — магнетит и его разновидности, пирротин, франклинит, маггемит, мартит, гематит и лимонит. Высокие значения восприимчивости и наличие ферромагнитных свойств, которые встречаются у таких минералов как сидерит, ильменит, амфиболы, серпентин, хромит, пирит, касситерит, в чистом виде являющихся парамагнетиками, обязаны примеси магнетита. Все остальные минералы, в том числе и породообразующие минералы осадочных пород, являются парамагнитными и диамагнитными веществами. Из них к диамагнитным относятся: каменная соль, гипс, ангидрит, кальцит, магнезит и некоторые полевые шпаты. Положительные значения χ встречаются у этих минералов тогда, когда они загрязнены примесями.

Таким образом, можно заключить, что ферромагнетизм осадочных пород обусловлен, в основном, присутствием в их составе магнетита, мартита, гематита и лимонита. Некоторое значение имеют: сидерит, ильменит и пирит — постольку, поскольку

в них есть примеси окислов железа. Рассмотрим несколько подробнее магнитные свойства этих минералов [М. А. Грабовский, 1952; Б. М. Яновский, 1953; Никольс (Nicholls), 1955].

Магнетит — $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ — ферроферрит, относится к классу ферритов — бинарных окислов, образованных Fe_2O_3 с окислами одного из двухвалентных металлов. Большинство ферритов кристаллизуются в решетку типа шпинели и являются ферромагнетиками. Магнетит в природе встречается как в почти чистом виде, так и, в большинстве случаев, в виде сложных ферритов — титаномагнетита, хромомангнетита, магномагнетита, франклинита, которые представляют собой твердые растворы в магнетите других ферритов ($\text{FeO} \cdot \text{TiO}_2$, $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$, $\text{MgO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$, $\text{ZnO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$, $\text{MnO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$).

Магнетит не содержащий примесей характеризуется восприимчивостью в слабых полях (порядка земного) $\kappa = 0,1-2,9$ CGSM, изотермической остаточной намагниченностью для полного цикла $I_r = 4-20$ CGSM, коэрцитивной силой $H_c = 7-30$ эрст и точкой Кюри $T_K = 560-585^\circ \text{C}$. Вышеуказанные примеси повышают H_c и часто сильно понижают точку Кюри — иногда ниже 150°C . Избыток FeO или Fe_2O_3 также сильно влияет на магнитные свойства магнетита. Влияние некоторых примесей на точку Кюри магнетита иллюстрируется табл. 1.

Таблица 1

Влияние замещения ионов Fe^{+++} и Fe^{++} на точку Кюри магнетита (из Гриффитса и Кин'а, 1954)

Замещаемый ион	Замещающий ион	Верхний предел замещения, %	Изменения точки Кюри, $^\circ\text{C}$
Fe^{+++}	Al^{+++}	15	-40
»	Cr^{+++}	18	-15
Fe^{++}	Co^{++}	100	-55
»	Ni^{++}	100	+20
»	Mg^{++}	100	-260
»	2Na^+	7	-40

Окись железа Fe_2O_3 встречается в двух модификациях: $\gamma = \text{Fe}_2\text{O}_3$ и $\alpha = \text{Fe}_2\text{O}_3$. Первая — маггемит представляет собой продукт окисления магнетита и характеризуется кубической решеткой, аналогичной решетке магнетита и ярко выраженными ферромагнитными свойствами ($\kappa = 0,1$ CGSM, $I_r = 1$ CGSM, $H_c = 30-400$ эрст, $T_K = 720^\circ \text{C}$). Если при окислении произошла перестройка кристаллической решетки, а кристаллы все

же сохранили внешний облик кристаллов магнетита, то такие псевдоморфозы $\alpha = \text{Fe}_2\text{O}_3$ — гематита по магнетиту называются мартитом. Мартит, вероятно, благодаря сохранившимся остаткам Fe_3O_4 и $\gamma = \text{Fe}_2\text{O}_3$, также обладает высокой магнитностью ($\kappa = 0,003-0,13$ CGSM, $I_r = 0,03-0,7$ CGSM, H_c до 500 эрст).

Гематит $\alpha = \text{Fe}_2\text{O}_3$ имеет ромбоэдрическую кристаллическую решетку и обладает антиферромагнитными свойствами. Антиферромагнетики принадлежат к группе парамагнитных тел, но отличаются от них своеобразными магнитными свойствами, в частности, наличием особой точки Кюри, ниже которой κ зависит от намагничивающего поля. Для $\alpha = \text{Fe}_2\text{O}_3$ $T_K = 675^\circ \text{C}$. Антиферромагнетики показывают явления гистерезиса и отличаются очень высокой коэрцитивной силой и небольшими значениями изотермической остаточной намагниченности. Так, для $\alpha = \text{Fe}_2\text{O}_3$ H_c достигает 7000 эрст, $I_r = 0,03$, $\kappa = 20-100 \cdot 10^{-6}$ CGSM. Природные гематиты очень часто имеют ферромагнитные примеси (в виде $\gamma = \text{Fe}_2\text{O}_3$ и Fe_3O_4), что сильно изменяет их магнитные свойства, ведя к повышению κ и I_r . Очень важным свойством гематита является то, что при охлаждении с высоких температур он получает сильную термоостаточную намагниченность, в тысячи раз превышающую индуцированную [Е. Телье, 1950].

Ильменит $\text{FeO} \cdot \text{TiO}_2$, как было уже указано, в чистом виде является парамагнитным веществом, с восприимчивостью порядка $600 \cdot 10^{-6}$ CGSM. Однако ильменит с магнетитом и гематитом образует твердые растворы — титаномагнетит и гемоильменит, которые являются ферромагнитными. Магнитные свойства титаномагнетита близки к таковым для магнетита, отличаясь лишь повышенными значениями коэрцитивной силы (до 200 эрст). Магнитные свойства гемоильменита почти не изучены. Гемоильменит обладает очень высокой коэрцитивной силой — несколько сот эрстед и точкой Кюри $T_K = 230^\circ \text{C}$ [Каваи, 1954; Нагата, 1955; Никольс, 1955].

Взаимоотношения между этими тремя минералами очень просто изобразить на тройной диаграмме $\text{FeO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$ (рис. 2).

Известные твердые растворы ложатся на прямые, соединяющие $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ с FeO , $2 \text{FeO} \cdot \text{TiO}_2$, $\text{FeO} \cdot \text{TiO}_2$ и Fe_2O_3 . Заштрихована область, где не существует твердых растворов даже при магматических температурах. При понижении температуры эта область расширяется, что ведет к выпадению составляющих из раствора и к наличию двух фаз в образующихся минеральных зернах. Все такие минеральные зерна, двухфазные или с неразделенными компонентами, обычно классифицируются как просто «магнетит» или «ильменит», тогда как магнитные свойства их могут резко отличаться от того и другого. Так, например, двух-

компонентные зерна, состоящие из микроскопических кристаллов бедного титаном титаномагнетита и гемоильменита, иногда показывают интересное свойство «самооборачивания» термоостаточной намагниченности. Это явление было теоретически предсказано Неелем и экспериментально найдено Нагата [1951, 1955]. Оно состоит в том, что при охлаждении с высоких температур в магнитном поле компонента А (титаномагнетит), обладая более высокой точкой Кюри, намагничивается раньше, а компонента В (гемоильменит) намагничивается уже в обратном магнит-

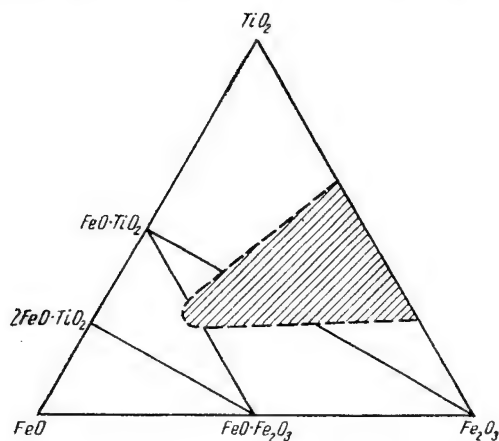


Рис. 2. Тройная диаграмма FeO—TiO₂—Fe₂O₃ (из Гриффитса).

ном поле компонента А. Поскольку I_{rl} компонента В превышает I_{rl} компонента А, зерно в целом сказывается намагниченным против приложенного магнитного поля.

Лимонит — $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ мало магнитен, его восприимчивость обычно составляет $\chi = 50\text{—}500 \cdot 10^{-6}$ CGSM, но он обладает хорошо выраженными ферромагнитными свойствами (I_r до 0,01 CGSM, $H_c = 10$ эрст). Впрочем, может быть эти свойства обязаны ферромагнитным примесям.

Магнитные свойства осадочных пород

Необходимо отметить, что мы описали магнитные свойства поликристаллических агрегатов минералов. В осадочных же породах частицы ферромагнитных минералов заключены в общей массе парамагнитных или диамагнитных породообразующих минералов, составляя лишь доли процента или немногие проценты

всего объема. Магнитные свойства такого комплекса не будут аддитивными по отношению к его составляющим. Опыт показывает, что прямой зависимости между процентным содержанием, например, магнетита и магнитными свойствами породы нет; для одних и тех же литологических разностей пород вариации магнитных свойств гораздо больше, чем вариации процентного содержания ферромагнитных минералов. Часто, например, порода с большим содержанием ферромагнитных минералов имеет меньшую восприимчивость [А. В. Вешев, 1950; К. Г. Бронштейн, 1954].

Магнитные свойства породы сильно зависят от величины и формы ферромагнитных частиц. Так, при уменьшении их размеров увеличивается коэрцитивная сила породы, уменьшается и изотермическая остаточная намагниченность [Е. Н. Кондорский, 1950, 1952; Неель (Neel), 1955].

Магнитные свойства вещества, представляющего собой практически немагнитную среду с изолированными ферромагнитными включениями, изменяются вместе с уменьшением размеров этих включений постепенно лишь до некоторого предела. Как только размер ферромагнитных частиц станет порядка 10^{-4} см, магнитные свойства резко изменяются. Это явление связано с самой природой ферромагнетизма. Дело в том, что ферромагнитные тела состоят из малых областей спонтанной намагниченности или доменов, размером порядка 10^{-4} см. Каждый домен спонтанно, т. е. самопроизвольно, намагничен, причем при отсутствии магнитного поля направления этой намагниченности хаотичны и в целом тело оказывается ненамагниченным. Под действием магнитного поля домены, у которых вектор намагниченности направлен по магнитному полю, начинают расти за счет других, а с увеличением поля вектора спонтанной намагниченности остальных доменов начинают также и поворачиваться по полю. Ферромагнетик оказывается намагниченным в направлении приложенного магнитного поля. Теорию и подробное описание этих явлений можно найти у С. В. Вонсовского и Я. С. Шура [1948]. Антиферромагнетики тоже имеют доменную структуру, но особого рода [Неель, 1951; С. В. Вонсовский и Я. С. Шур, 1948]. В эти вопросы мы углубляться не будем. Для нас важен тот факт, что достаточно малые частицы магнетита, маггемита и гематита уже будут состоять из одного домена и, следовательно, окажутся самопроизвольно сильно намагниченными. Если эти частицы будут иметь возможность двигаться (например, в водной среде), то они будут стремиться повернуться своими векторами спонтанной намагниченности в направлении магнитного поля. Таким образом, даже частицы слабомангнитных минералов, например, гематита, и в таком слабом магнитном поле, как земное, могут обусловить уже

при незначительных концентрациях наличие заметных величин остаточной намагниченности породы в целом.

Ферромагнитные минералы (в дальнейшем для простоты будем причислять сюда и гематит) в осадочных породах встречаются в трех формах. Первая форма — рудные зерна магнетита, ильменита, мартита и их смесей и твердых растворов одного в другом. По своим размерам эти зерна принадлежат к песчано-алевритовой фракции (от 2 до 0,01 мм в поперечнике). Вторая форма — тонкорассеянные в породе гематит, маггемит и, иногда, магнетит. Размеры этих частиц колеблются от долей микрона до нескольких десятков микронов. Таким образом, все они попадают в глинистую фракцию. Очень важно отметить, что их размеры сравнимы с размерами доменов и большинство этих частиц, по-видимому, и состоят из одиночных доменов. Третья форма — различные диагенетические и эпигенетические образования из сидерита, шприта и лимонита.

Основным источником ферромагнитных минералов осадочных пород являются магматические и метаморфические породы. Магнетит (в широком понимании этого слова), ильменит, гемоильменит и гематит в рассеянном виде содержатся, главным образом, в ультраосновных и основных породах, в виде скоплений — в рудных залежах и железорудных кварцитах. При разрушении этих пород ферромагнитные минералы выделяются в виде обломков. Большая часть их, по Н. М. Страхову [1947, 1948] переходит в терригенный круговорот и постепенно измельчается, окисляется и очень медленно теряет свои магнитные свойства [О. Н. Альтгаузен, 1941]. Меньшая часть этих минералов переходит в растворы в виде различных солей железа, из которых потом выпадает в виде гематита, сидерита, лимонита [Н. М. Страхов, 1948].

Значительная часть ферромагнитных минералов, попавших в терригенный круговорот, будет отлагаться вблизи источников сноса, причем их концентрация должна уменьшаться с удалением от источников сноса. Эта часть ферромагнитных минералов будет связана с пресноводными и прибрежными терригенными, в основном с песчано-алевритовыми породами, входя в их состав в виде рудных зерен. Другая часть окислов железа, в основном в виде взвешенной мути [Н. М. Страхов, 1948], может мигрировать на большие расстояния и обуславливать, наряду с выпадающими из раствора соединениями железа, значительные концентрации железа в осадках, удаленных от области сноса. Распределение железа, по Н. М. Страхову, будет происходить здесь по законам механического осаждения (как обломочного материала), т. е. обуславливаться величиной частиц. Благодаря малым размерам этих частиц, относительная концентрация будет повышаться при переходе от псаммитов к пелитам, что и подтверждается средним

содержанием в них железа. Кроме того, следует учесть одно очень важное явление. Морская вода является электролитом, поэтому взвеси и коллоидные растворы окислов железа, устойчивые в пресной воде, при попадании в морскую воду становятся весьма неустойчивыми, и окислы железа выпадают в осадок. Это даст повышение концентрации в прибрежно-морских глинах.

На первоначальное распределение железа накладывают отпечаток химические процессы диагенеза в илах, образуя местные концентрации. В каком виде будет в конечном итоге находиться железо в осадке — в виде гематита, маггемита, магнетита, сидерита или пирита, это зависит как от условий образования осадка, так и от последующей диагенетической и эпигенетической истории его (окислительно-восстановительного потенциала, в частности). Так, например, гематит устойчив только в окислительной или нейтральной среде и проникновение в породы, например растворов, содержащих H_2S или органические вещества, приведет к выщелачиванию гематита. Наряду с этим, для всех пород следует подчеркнуть значение процессов метаморфизма.

Итак, ферромагнитные свойства песчаников и песков обусловлены, главным образом, наличием рудных зерен магнетита и его разновидностей, мартита и гемосильменита в составе тяжелой фракции. Ферромагнитные свойства будут наиболее ярко выражены у осадков, отлагавшихся вблизи районов размыва магматических и метаморфических пород и ослабляться с удалением от источников сноса. Эти же положения отчасти справедливы и для алевролитов и глин — постольку, поскольку в них присутствуют песчано-алевритовые фракции. Однако для алевролитов, и особенно для глин, громадное значение приобретают мельчайшие частицы гематита, маггемита и магнетита. В большинстве случаев, по-видимому, наличием именно этих частиц и определяется ферромагнетизм алевролитов и глин. Так например, порода, изученная Энеом и Ле Борном, показала следующие значения восприимчивости по фракциям.

Таблица 2

Магнитная восприимчивость различных фракций смешанной породы

Фракции	2—0,02 мм	0,02—0,002 мм	меньше 0,002 мм
Содержание, %	44,3	30,7	14,0*
κ	$1030 \cdot 10^{-6}$	$1262 \cdot 10^{-6}$	$7036 \cdot 10^{-6}$

Рентгенометрический и химический анализы показали, что магнитные свойства породы обязаны очень мелким частицам маггемита ($\gamma = Fe_2O_3$).

* Остальное—растворимая часть.

Диagenетические и эпигенетические процессы могут привести как к потере породой ферромагнитных свойств, так и к локальным повышениям значений магнитной восприимчивости.

Рассмотрим теперь магнитные характеристики осадочных пород.

Магнитная восприимчивость осадочных пород в общем имеет значительно меньшие величины, чем для метаморфических и изверженных пород, а тем более железных руд (табл. 3).

Таблица 3

Магнитные свойства различных пород и руд

Группы пород	Число образцов	$\chi \cdot 10^6 \text{CGSM}$			$I_n \cdot 10^6 \text{CGSM}$		
		макс.	мин.	средн.	макс.	мин.	средн.
Магнетитовые и титаномагнетитовые руды	103	2 000 000	8400	162 500	8 100 000	5000	774 000
Другие железные руды	42	200 000	50	11 400	420 000	0	170 000
Ультраосновные изверженные породы	127	72 000	100	5750	43 700	435	10 960
Основные изверженные породы	642	22 700	0	2540	42 000	0	3880
Кислые изверженные породы и гнейсы	1596	6590	0	688	196 000	0	2235
Метаморфические породы	381	36 700	0	1471	740	0	166
Осадочные породы	4859	6300	-4	120	650	0	18

Как видно из этой таблицы, магнитная восприимчивость осадочных пород варьирует в широких пределах от -4 до $6300 \cdot 10^{-6} \text{CGSM}$. Отметим, что это же справедливо и для каждой литологической разности. Так, по данным сводки К. Г. Бронштейна по Русской платформе, вариации восприимчивости составляют: для песчаников $0-400 \cdot 10^{-6} \text{CGSM}$, для алевроитов и алевролитов $0-1500 \cdot 10^{-6} \text{CGSM}$, для глин и аргиллитов $0-631 \cdot 10^{-6} \text{CGSM}$, мергелей $0-210 \cdot 10^{-6} \text{CGSM}$, известняков и доломитов $-4-488 \cdot 10^{-6} \text{CGSM}$, ангидритов $0-181 \cdot 10^{-6} \text{CGSM}$. Ввиду этого ранее повсеместно употреблявшиеся средние значения магнитной восприимчивости по литологическим разностям, без учета возраста и фациальных условий, являются величинами нехарактерными. Вариации магнитной восприимчивости для каждой литологической разности неизмеримо больше различий между средними значениями для них. Вариационные кривые для

каждой разности имеют несколько максимумов, соответствующих, очевидно, нескольким типам пород, различающимся генезисом, фациальными условиями образования. В общей массе немагнитных и слабомагнитных выделяются породы, имеющие восприимчивость $50-1500 \cdot 10^{-6}$ CGSM, причем среди последних встречаются буквально все литологические разности [К. Г. Бронштейн, 1954].

Мы попытались собрать все доступные нам материалы по восприимчивости осадочных пород и в результате получили табл. 4. Таким же способом были нами составлены табл. 3 и 5.

Таблица 4

Магнитная восприимчивость осадочных пород

Породы	Число образцов	Образцов со значениями $\kappa \cdot 10^6$ CGSM, %							$\kappa_{\text{ср}} \cdot 10^6$ CGSM
		< 20	20—50	50—100	100—200	200—500	500—1000	> 1000	
Песчаники и алевриты	2018	43	22	13	8	5	8	1	126
Глины	1735	22	29	14	14	17	3	1	141
Мергели	335	63	22	14	1	0,5	0	0	26
Известняки и доломиты	771	87	7	5	1	0,5	0	0	16
Все осадочные породы	4859	43	22	12	9	8	5	1	120

Высокие значения восприимчивости для песчаников, как было уже указано ранее, прежде всего обусловлены повышенным содержанием магнетита в виде рудных зерен, что говорит, согласно А. Г. Калашникову [1941] и К. Г. Бронштейну [1954], о близости источников сноса. По величине магнитной восприимчивости представляется возможным судить о направлении и длине пути сноса. Материал по Русской платформе, приведенный К. Г. Бронштейном, подтверждает это положение. Так, пермские песчаники обладают тем большей восприимчивостью, чем они ближе к Уралу [К. Г. Бронштейн, 1954]. Наблюдается также известная закономерность в вертикальном распределении восприимчивости: повышенные значения ее соответствуют периодам усиленного размыва и накопления железных руд. Это дает возможность ставить вопрос о стратиграфическом расчленении осадочных толщ по величине магнитной восприимчивости [М. Пейсик и Л. Горбенко, 1934; К. Г. Бронштейн, 1954]. Необходимо только

учитывать вероятность местных концентраций ферромагнитных минералов в осадках, концентраций, которые могли возникнуть как в процессе отложения, так и в стадии диагенеза (см. выше). Изложенный метод изучения вопросов сноса и стратиграфического расчленения не может, конечно, дать больше, чем непосредственное подробное изучение распределения соединений железа в осадках, но несравненно менее трудоемок.

Естественная остаточная намагниченность I_n осадочных пород изучена значительно меньше, чем их магнитная восприимчивость. Объясняется это прежде всего тем, что для большинства осадочных пород естественная остаточная намагниченность невелика, и поэтому разведочная геофизика не была заинтересована в ее изучении. К тому же, остаточная намагниченность — величина векторная, и поэтому для ее определения необходимо отбирать ориентированные образцы, т. е. ставить специальные работы. Большую роль сыграло распространенное убеждение, что остаточный магнетизм осадочных пород — явление случайное и для практических целей не может быть использовано, хотя ряд советских ученых, в том числе и академик П. П. Лазарев [1943] указывали на необходимость изучения остаточной намагниченности осадочных пород.

Естественная остаточная намагниченность осадочных пород в большинстве случаев не превосходит нескольких единиц 10^{-6} CGSM, однако наряду с породами, часто совершенно не обладающими естественной остаточной намагниченностью, встречаются породы со значениями до $650 \cdot 10^{-6}$ CGSM [Джонсон (Johnson) и др., 1948].

Распределение песчаников, алевролитов и глин по их величинам естественной остаточной намагниченности приведено в табл. 5.

Карбонатные породы еще слишком мало изучены, чтобы можно было провести и для них такое же распределение. Однако и сейчас уже можно сказать, что они довольно редко обладают повышенными значениями естественной остаточной намагниченности, и ее среднее значение будет значительно меньше, чем для терригенных пород.

Вариации естественной остаточной намагниченности для осадочных пород, как видно из табл. 5, весьма велики. Это находит свое объяснение в том, что зависимость величины I_n от целого ряда условий геологической истории породы несравненно резче, чем для магнитной восприимчивости. Однако освещение этой зависимости значительно затруднено тем, что пока еще слишком мало проведено работ по изучению происхождения и свойств естественной остаточной намагниченности осадочных пород.

Естественная остаточная намагниченность осадочных пород связана, конечно, с наличием ферромагнитных компонентов в их

Таблица 5

Естественная остаточная намагниченность осадочных пород

Породы	Число образцов	Образцов со значениями $I_n \cdot 10^6$ CGSM, %								$I_{\text{ср}} \cdot 10^6$ CGSM
		<2	2—5	5—10	10—20	20—50	50—100	100—200	>200	
Песчаники и алевро-литы	187	30	49	6	3	5	4	2	1	14
Глины	401	42	11	24	5	4	10	3	1	20

составе. Как уже было сказано ранее, существуют три формы ферромагнитных компонентов осадочных пород — рудные зерна, в основном, магнетита, тонкораспыленный сингенетический гематит, маггемит и магнетит и различные диагенетические и эпигенетические образования. Каждая из этих форм может обладать остаточной намагниченностью и при интерпретации результатов изучения суммарной естественной намагниченности породы это необходимо учитывать.

Величина естественной остаточной намагниченности, будучи связанной в первую очередь с содержанием ферромагнитных минералов и их генезисом, так же как и магнитная восприимчивость, по-видимому, может быть использована для суждения об источниках сноса, а также и для стратиграфического расчленения осадочных толщ. Однако остаточная намагниченность является вектором, т. е., кроме величины, характеризуется еще и направлением. Это, безусловно, открывает новые перспективы перед изучением естественной остаточной намагниченности для геологических целей. Перспективы эти, в основном, связаны с возможностью восстановления магнитного поля Земли эпохи осадкообразования по вектору естественной остаточной намагниченности пород.

При любых работах, имеющих целью восстанавливать какие-либо условия и явления прошлого по вектору естественной остаточной намагниченности, необходимо знать, каким образом и на каком этапе формирования породы возникла наблюдаемая естественная остаточная намагниченность. Более того, никакие обоснованные заключения об эпохе отложения осадка нельзя сделать, не доказав стабильности наблюдаемой естественной намагниченности в геологическом масштабе времени.

Вопросы происхождения и стабильности естественной остаточной намагниченности осадочных пород будут рассмотрены ниже.

Сейчас отметим только, что устойчивость остаточной намагниченности по отношению к внешним воздействиям в значительной степени определяется коэрцитивной силой и точкой Кюри породы. К рассмотрению этих магнитных характеристик мы и перейдем.

Коэрцитивная сила H_c осадочных пород определяется коэрцитивной силой носителей ферромагнетизма — рудных зерен магнетита, тонкорассеянного гематита, маггемита и магнетита, образований пирита, лимонита и сидерита. Как мы видели, для поликристаллических разностей этих минералов значения коэрцитивной силы составляют: для магнетита и его разновидностей 7—30 эрст, для маггемита 30—400 эрст, гематита 50—7000 эрст. Такие большие диапазоны изменения H_c для каждого минерала обязаны, в основном, различиям в размерах кристаллов изученных поликристаллических агрегатов. Эти различия существенно сказываются в том случае, когда изолированные ферромагнитные зерна заключены в основной немагнитной или маломангнитной массе породы, что как раз отвечает строению большинства изверженных и всех осадочных пород. Для этого случая теоретически и экспериментально доказано [Е. Н. Кондорский, 1952; Неель, 1947], что с уменьшением размеров зерен коэрцитивная сила быстро растет. Рост коэрцитивной силы становится очень резким, когда размеры частиц приближаются к размерам доменов и в случае однодоменной структуры коэрцитивная сила становится очень высокой. Так например, осадочные породы, ферромагнитные свойства которых обязаны тонкораспыленному гематиту, показывают коэрцитивную силу, превышающую 5000 эрст [Гриффитс и Кинг, 1954].

Следует отметить, что приводимые значения коэрцитивной силы относятся к полному гистерезисному циклу и характеризуют величину магнитного поля, уничтожающего изотермическую остаточную намагниченность полного цикла. Естественная остаточная намагниченность пород (I_n) может быть и больше изотермической (например, термоостаточная) и меньше ее. Более того, даже при одинаковой по величине остаточной намагниченности, коэрцитивная сила зависит от того, каким путем эта остаточная намагниченность произошла, будучи наивысшей для термоостаточной намагниченности [Г. Н. Петрова, 1956].

Данных о коэрцитивной силе естественной остаточной намагниченности горных пород почти нет. Наличие I_n каждый раз указывает на то, что она превосходит величину земного магнитного поля. Магнитные поля, уничтожающие естественную остаточную намагниченность осадочных пород, колеблются от нескольких эрстед до нескольких тысяч эрстед [Джонсон и др., 1948; Гриффитс и Кинг, 1954].

Величина коэрцитивной силы в известной мере определяет и способность остаточной намагниченности ферромагнетика про-

тивостоять механическим воздействиям. Так, высококоэрцитивные материалы, например, обожженные глины и базальты выдерживают многие тысячи сильных ударов без какого-либо изменения величины и направления остаточной намагниченности [Е. Телье, 1950], тогда как, например, падение образца низкокоэрцитивного габбро значительно изменяет направление остаточной намагниченности [Морлей (Morley), 1954]. Высокое значение коэрцитивной силы для осадочных пород, характер распределения носителей ферромагнетизма в этих породах (в виде изолированных мелких зерен), а также невысокие значения твердости и модуля сдвига для большинства из них говорят о высокой стойкости естественной остаточной намагниченности осадочных пород по отношению к механическим воздействиям.

Точка Кюри T_K осадочной породы определяются, естественно, точкой Кюри ферромагнитных минералов, входящих в ее состав. Для чистого магнетита она составляет 575°C , для различных его разновидностей колеблется от 315 до 600°C ; для маггемита $T_K = 720^\circ\text{C}$, для гематита $T_K = 675^\circ\text{C}$, для гемоильменита $T_K = 230^\circ\text{C}$. Иногда точка Кюри может опускаться до 140°C [Никольс, 1955].

Явление температурного магнитного гистерезиса приводит к тому, что любое нагревание осадочной породы ведет к частичной потере первоначальной остаточной намагниченности, а последующее охлаждение в магнитном поле Земли вызывает новое намагничивание. Это перемагничивание будет в общем тем больше, чем больше диапазон температур. Если температура хотя бы однажды достигнет точки Кюри для минерала, с которым связан ферромагнетизм породы, первоначальная намагниченность окажется полностью уничтоженной. Так как многие осадочные породы содержат несколько ферромагнитных составляющих, имеющих различные точки Кюри и, следовательно, в различной степени устойчивых по отношению к изменениям температуры, может оказаться, что лишь одна составляющая «донесла» до нашего времени свою первоначальную остаточную намагниченность.

*Осадочные породы как носители палеомагнетизма.
Происхождение естественной остаточной намагниченности
осадочных пород*

Интерпретация результатов изучения естественной остаточной намагниченности осадочных пород немыслима без ясного представления о том, когда и каким образом эта намагниченность возникает. Мы должны, следовательно, знать ответы на следующие вопросы: 1) на каком этапе формирования породы возникает остаточная намагниченность, 2) в результате действия каких физических агентов это происходит, 3) может ли возникшая оста-

точная намагниченность сохраниться до наших дней и какие условия для этого нужны.

Еще в конце 30-х гг., в самом начале изучения естественной остаточной намагниченности осадочных пород были известны факты, которые позволили поставить вопрос о восстановлении геологической истории магнитного поля Земли. Эти факты сводились к следующим положениям: 1) многие осадочные породы содержат ферромагнитные частицы, 2) искусственный осадок, образованный выпадающими из водной суспензии ферромагнитными частицами, намагничивается в направлении приложенного магнитного поля, 3) естественная остаточная намагниченность осадочных пород в некоторых случаях сохранилась неизменной в течение многих миллионов лет. Последующее десятилетие немного прибавило в этой области, и лишь начиная с 1953 г. был проведен ряд работ, внесших некоторую ясность в вопросы о возможной природе носителей естественной остаточной намагниченности осадочных пород, о механизме возникновения этой намагниченности и об условиях ее стабильности [Клетг, 1954; Никольс, 1955], хотя и сейчас еще целый ряд весьма важных моментов остается невыясненным. Все же состояние вопроса дает нам возможность попытаться в общих чертах проследить этапы возникновения и дальнейшей истории естественной остаточной намагниченности осадочной породы.

Естественная остаточная намагниченность осадочных пород связана с наличием ферромагнитных компонентов в их составе. Среди этих компонентов мы выделили три группы: рудные зерна магнетита и его разновидностей, тонкорассеянный гематит, магнетит и магнетит, а также различные образования пирита, лимонита и сидерита, в основном диагенетические и эпигенетические. Остаточная намагниченность, связанная с каждой из этих групп, возникает разными путями и имеет разную судьбу, хотя определяющим фактором во всех случаях будет магнитное поле Земли. Значение каждой из этих составляющих общей естественной остаточной намагниченности породы для вопросов, связанных с восстановлением древнего магнитного поля Земли, будет резко и принципиально различным.

Магнетит, как входящий в рассеянном виде в состав магматических и метаморфических пород, так и выделившийся в виде жильных образований и вкрапленных руд, обладает обычно сильной естественной остаточной намагниченностью, величина которой зависит от генезиса пород и руд, достигая 20 CGSM. Происхождение этой намагниченности было изложено выше.

При разрушении этих пород и руд обломки магнетита, поступающие в терригенный круговорот, в течение какого-то времени сохраняют свою сильную остаточную намагниченность. Благодаря этому, попадая в состав осадка, они ориентируются своими

магнитными моментами в статистическом среднем по направлению полного вектора действовавшего в то время земного магнитного поля в данном районе. Степень этой ориентировки, а, следовательно, и суммарная величина остаточной намагниченности, связанной с этими частицами, будет определяться, с одной стороны, величиной сохранившейся остаточной намагниченности частиц магнетита и их размерами и формой, а с другой — гидродинамическими условиями осадкообразования — силой и характером течений.

Если частицы магнетита имеют приблизительно изометрическую форму — порода в целом окажется намагниченной точно по направлению земного магнитного поля времени осадкообразования. Если же значительное число частиц имеют удлиненную или уплощенную форму, кроме механического момента магнитного поля существенную роль будут играть моменты силы тяжести и гидродинамический. Это влияние объясняется тем, что длинные оси частиц будут являться в то же время преимущественными направлениями их магнитных моментов. Действие гидродинамических сил выразится в том, что частицы будут стремиться расположиться своими длинными осями по направлению течения. Действие силы тяжести проявится в стремлении частиц при опускании на дно расположиться длинной осью по горизонтали. Таким образом, в случае удлиненных или уплощенных частиц суммарный вектор естественной остаточной намагниченности будет ближе к горизонтали, чем вектор земного магнитного поля эпохи образования осадка и в какой-то мере отклонен в сторону направления преобладающего течения.

Вторую группу ферромагнитных частиц осадочной породы образуют тонкорассеянные гематит, маггемит и магнетит. Эти частицы, по-видимому, главным образом также являются обломочными.

Частицы магнетита, попавшие в терригенный круговорот, будут постепенно измельчаться и окисляться, превращаясь в маггемит, гематит и лимонит. Часть их перейдет в растворы в виде различных солей железа, другая часть будет транспортироваться в виде взвешенной мути и коллоидных растворов. В последнем случае многие из частиц, сохранив свою ферромагнитную природу, приобретут по сравнению с более крупными очень важное, качественно новое, свойство. Дело в том, что эти частицы будут уже однодоменными и в силу этого самопроизвольно и очень сильно намагниченными. Величина этой намагниченности уже не будет зависеть от того, какова была первоначальная величина остаточной намагниченности обломков при их выделении из материнских пород и насколько эта намагниченность сохранилась к моменту разделения на единичные домены.

Однодоменные частицы, взвешенные в воде или образовавшие коллоидный раствор, ориентируются своими векторами спонтанной намагниченности в направлении земного магнитного поля и, как показал Элмор [1938], уже коллоидный раствор будет в целом намагничен по направлению магнитного поля. При осаждении частиц ориентация в направлении поля сохраняется, и осадок оказывается остаточной намагниченностью в направлении магнитного поля [Гриффитс и Кинг, 1954]. Благодаря малым размерам частиц возмущающее действие течений и момента силы тяжести здесь будет значительно меньшим, чем для рудных зерен, и разброс направлений векторов намагниченности частиц относительно направления вектора земного магнитного поля будет носить случайный характер. Тот факт, что однодоменные частицы намагничены до насыщения, может привести к довольно высоким значениям остаточной намагниченности породы, даже если она содержит сравнительно небольшие концентрации однодоменных частиц такого слабомагнитного минерала как гематит.

Диагенетические и эпигенетические ферромагнитные образования, естественно, получают свою остаточную намагниченность в процессе своего формирования. Так как этот процесс довольно протяжен во времени, упомянутые образования намагничиваются по какому-то среднему за это время направлению земного магнитного поля. Возникшие на стадии раннего диагенеза кристаллики пирита, гематитовые оболочки на обломочных зернах и сидерит в различных формах, по-видимому, лишь в слабой степени обнаруживают ферромагнитные свойства, так как пирит и сидерит сами по себе являются парамагнетиками, а ферромагнитные свойства их обусловлены примесями окислов железа. Эти же минералы могут выпадать и из растворов, проникших позднее, в уже сформировавшуюся породу. Остаточная намагниченность всех этих компонентов возникает в процессе их выпадения из растворов. Образовавшиеся при окислении других железосодержащих минералов гематит и лимонит также могли слабо намагнититься в направлении действовавшего в то время земного магнитного поля.

Мы проследили возникновение остаточной намагниченности для всех трех групп ферромагнитных компонентов осадочной породы. Решающим фактором во всех случаях было наличие магнитного поля Земли. Только две первые группы ферромагнитных частиц могут давать естественную остаточную намагниченность породы, совпадающую по направлению с полным вектором земного магнитного поля эпохи образования осадка. Из компонентов третьей группы небольшой вклад в эту часть естественной остаточной намагниченности могут внести только гематит, сидерит и пирит, выпавшие из растворов при образовании осадка и сразу после его образования. Все остальные компоненты третьей

группы будут играть роль помехи для определения магнитного поля Земли эпохи осадкообразования, искажая первоначальное направление остаточной намагниченности.

*Осадочные породы как носители палеомагнетизма.
Стабильность естественной остаточной намагниченности*

Для того, чтобы иметь возможность судить о земном магнитном поле эпохи образования осадка по вектору естественной остаточной намагниченности, одного факта намагничивания осадка в направлении этого магнитного поля еще недостаточно. Нужно, кроме того, чтобы эта остаточная намагниченность сохранилась до наших дней. Мы уже видели, что остаточная намагниченность, связанная с ферромагнитными образованиями, возникшими после сформирования осадка и намагнитившимися уже в другом направлении, может исказить, а в некоторых случаях и полностью замаскировать первоначальную остаточную намагниченность. Безусловно необходимым условием сохранения первоначальной остаточной намагниченности является сохранность самих ее носителей — рудных зерен магнетита и тонкорассеянного гематита, маггемита и магнетита. Более того и сама остаточная намагниченность, связанная с этими компонентами, должна быть стабильной в геологическом масштабе времени.

Рассмотрим вначале все изменения, которые могут произойти с самими носителями естественной остаточной намагниченности породы и с их пространственным расположением.

Уплотнение осадка, начинающееся вслед за его отложением, приводит к тому, что ферромагнитные частицы, не имеющие изометрической формы, стремятся расположиться своими длинными осями ближе к горизонтали. Так как длинные оси частиц, как уже указывалось, являются преимущественными направлениями их намагниченности, вектор остаточной намагниченности также повернется ближе к горизонтали. Это же свойство удлиненных частиц должно обуславливать изменение первоначального направления остаточной намагниченности при всякого рода раздавливании и выжимании слоев, скольжении по ним или по сбрасывателям. Перечисленные явления способны исказить до неузнаваемости первоначальное направление остаточной намагниченности. Так вектора естественной остаточной намагниченности образцов, взятых в непосредственной близости к сбросам, ориентируются параллельно плоскости сброса [Гриффитс и Кинг, 1954]. Простое же уплотнение осадка может лишь приблизить вектор намагниченности к горизонтали, не искажая его ориентировку в горизонтальной плоскости.

Основные носители естественной остаточной намагниченности осадочной породы — окисные соединения железа — как известно,

неустойчивы в восстановительной среде [Н. М. Страхов, 1948; Миллер и Фоук (Miller, Folk), 1955]. Если такая среда создается еще на стадии раннего диагенеза, то это еще не такая большая беда. Окисные соединения здесь могут перейти, например, в пирит или сидерит, которые, вместе с остатками магнетита, видимо также могут оказаться намагниченными и донести до нашего времени направление магнитного поля эпохи отложения осадка, если и не точно, то во всяком случае весьма близкой к ней. На много более значительную роль могут сыграть проникшие впоследствии в породу растворы. Выщелачивание окисных соединений железа может быть полным, и тогда порода потеряет всю первоначальную остаточную намагниченность.

С другой стороны, в окислительных условиях сидерит, пирит и магнетит переходят в гематит и лимонит. Гематит, хотя и весьма устойчив в окислительных условиях, также может в конце концов перейти в лимонит. При всяком подобном химическом изменении первоначальная остаточная намагниченность будет теряться, а новые минеральные образования будут намагничиваться уже в направлении нового земного магнитного поля, отличного от поля времени образования осадка. Кроме того, в процессе окисления ферромагнитных компонентов породы может, по-видимому, выступить интересное явление, возможность которого была теоретически предсказана Неелем [1951]. Дело в том, что при окислении образующиеся кристаллики нового минерала будут намагничиваться уже в суммарном магнитном поле — земном плюс размагничивающее поле окисляющегося компонента, обратное магнитному полю эпохи образования осадка. В результате, при полном окислении первичного компонента, при некоторых, особенно благоприятных условиях, порода может приобрести остаточную намагниченность, прямо противоположную по направлению первоначальной.

Перейдем теперь к вопросу о стабильности естественной остаточной намагниченности при условии сохранности ее носителей. Эта стабильность будет определяться степенью воздействия на остаточную намагниченность компонентов осадочной породы физических агентов — земного магнитного поля, температурных изменений и механических напряжений.

Ферромагнитные компоненты осадочной породы все время находятся под воздействием магнитного поля Земли. Поведение этих компонентов в магнитном поле в течение длинных отрезков времени существенно зависит прежде всего от того, имеют ли они однодоменную или многодоменную структуру. Наличие доменных границ в частице, вообще говоря, должно весьма облегчать ее переход в равновесное состояние. Домены, вектор спонтанной намагниченности которых близок к направлению магнитного поля, даже при таком слабом поле, как земное, будет постепенно

расти за счет других, и частицы, в конце-концов, окажутся намагниченными в направлении нового магнитного поля. Этот процесс лежит в основе кратко описанного на стр. 18 явления магнитного тренажка.

На громадное значение магнитного тренажка, по-видимому, впервые указал Е. Тельс [1938, 1950]. Это явление подтверждено многочисленными наблюдениями и опытами. Так, давно известно, что искусственные магниты постепенно уменьшают свой магнитный момент. Крупно- и среднекристаллические разности изверженных пород при хранении в лаборатории в течение нескольких недель заметно изменяют направление остаточной намагниченности, причем вектор намагниченности поворачивается к вектору земного магнитного поля [Е. Тельс, 1950]. Это же явление наблюдалось и для некоторых осадочных пород [Грахам, 1949]. Отметим, что во всех этих случаях коэрцитивная сила породы была невелика — несколько эрстед.

Однодоменные частицы по своей природе должны быть весьма устойчивы по отношению к внешним воздействиям. Здесь границы домена совпадают с границами частицы и смещение этих границ и рост доменов, положение вектора спонтанной намагниченности которых энергетически наиболее выгодно, невозможно. Изменения направления намагниченности тела, составленного из таких частиц, мыслимо только в результате процессов вращения, которые невозможны при слабых магнитных полях, а имеют место только в полях в несколько тысяч эрстед [С. В. Вонсовский и Я. С. Шур, 1948]. Этим и объясняется высокая коэрцитивная сила таких тел. Магнитное же поле Земли (0,5 эрст) само, без вмешательства других факторов, не в состоянии даже за огромные промежутки времени изменить направление остаточной намагниченности тела, состоящего из изолированных доменов.

Однако в реальных условиях земное магнитное поле действует в совокупности с другими физическими агентами; из них наибольшее влияние на намагниченность однодоменных частиц могут оказывать температурные колебания.

По теории Нееля, время, в течение которого однодоменные частицы могут сохранять свою первоначальную остаточную намагниченность, зависит как от размеров этих частиц, так и от амплитуды температурных колебаний, которым они подвергались. Если эти частицы не очень малы, то их остаточная намагниченность устойчива во времени по отношению к температурным колебаниям порядка 100°C — максимальной амплитуде возможных колебаний температуры земной поверхности. Неелем были произведены соответствующие расчеты, которые показали, что время релаксации таких частиц, т. е. время, в течение которого остаточная намагниченность уменьшается в 2,72 раза, во

всяком случае превосходит при этих условиях несколько тысяч лет [Неель, 1953].

Таким образом согласно теории Нееля, размер магнитно-стабильных частиц ограничен сверху появлением доменных границ в частице, а снизу, по-видимому, главным образом, размагничивающим эффектом температурных колебаний. Верхний предел размеров стабильных частиц составляет около $0,000002 \text{ см}$ [Ч. Киттель, 1951], а нижний зависит от амплитуды температурных колебаний, понижаясь с уменьшением этой амплитуды. Отметим, что суточные колебания температуры уже на глубине порядка полуметра от поверхности породы не превышают $2-3^\circ \text{ C}$, а на глубине около метра практически их уже нет. Годовые колебания температуры проникают обычно на глубины порядка 13 м , но уже на глубине $4-5 \text{ м}$, они, как правило, не превышают 2° C [П. Н. Тверской, 1939].

Рассмотрим теперь возможность магнитной стабильности многодоменных компонентов осадочной породы. Выше мы указывали, что нестабильность остаточной намагниченности ферромагнетиков связана с возможностью легкого роста одних доменов за счет других. Если смещение границ доменов будет почему-либо невозможным или сильно затруднено, то каждый домен окажется как бы изолированным, и тело будет вести себя подобно агрегату однодоменных частиц. Отметим три весьма важных случая, когда это может быть достигнуто.

1. Если ферромагнетик получил свою остаточную намагниченность при остывании в магнитном поле с высоких температур, не меньших его точки Кюри, то ориентация доменов произойдет уже при температурах, близких к точке Кюри, когда внутренние напряжения еще не установились. В процессе снижения температуры появляются внутренние напряжения, закрепляющие возникшую доменную структуру и препятствующие ее разрушению. Смещение границ доменов будет сильно затруднено, обуславливая большую стабильность полученной термоостаточной намагниченности по сравнению с изотермической [Г. Н. Петрова, 1956].

2. Если ферромагнетик состоит из мельчайших кристалликов различных ферромагнитных минералов, то переход границ доменов (при их смещении) через границы между кристаллами разных минералов будет, по-видимому, практически невозможным благодаря эффектам, связанным с различием кристаллических решеток этих минералов. Если размер кристалликов будет сравним с размером доменов, процессы смещения, по-видимому, окажутся невозможными.

3. Наличие в ферромагнетике многочисленных мелких пор или же немагнитных включений также должно сильно затруднять процессы смещения границ доменов. То же самое происходит, если ферромагнитные компоненты вещества присутствуют в нем

в виде тонких пленок, толщина которых не превосходит линейных размеров домена — или же в виде частиц, по размеру хотя и больших, чем домены, но обладающих большой удельной поверхностью.

Перейдем к реальному случаю осадочных пород. Выше было показано, что только две группы ферромагнитных компонентов осадочных пород могут обусловить естественную остаточную намагниченность породы, совпадающую по направлению с полным вектором земного магнитного поля эпохи образования осадка. Компоненты первой группы — рудные зерна магнетита и его разновидностей в составе песчано-алевритовой фракции (больше 0,01 мм) — очевидно, имеют некоторые шансы сохранить первоначальную остаточную намагниченность только в том случае, если эта намагниченность — термоостаточная, или же если рудные зерна имеют сложный состав. Для компонентов второй группы — тонкорассеянного гематита, гидрогематита, маггемита и магнетита в составе глинистой фракции (меньше 0,01 мм) — кроме того появляются дополнительные, и притом, довольно широкие возможности сохранения первоначальной остаточной намагниченности, связанные с малыми размерами частиц. Действительно многие частицы этой группы будут по размерам сравнимы с доменами или же меньше их. Сравнительно же большие частицы, по-видимому, почти всегда по своему строению будут соответствовать случаям, перечисленным выше под рубрикой 3: главный минерал второй группы — гематит — обычно присутствует в осадочных породах в виде тонких пленок, неправильных частиц с большой удельной поверхностью, весьма неоднородных скоплений и пр.

Итак, в самом общем случае, естественная остаточная намагниченность осадочной породы, не подвергавшейся существенным вторичным изменениям, должна состоять из двух частей. Первая часть — стабильная (обозначим ее I_n^0) — должна иметь «однодоменную» (в широком смысле) или же термоостаточную природу и совпадать по направлению с вектором магнитного поля эпохи образования осадка (если не учитывать некоторых искажений, связанных с поведением неизометрических частиц при образовании и уплотнении осадка). Другая часть естественной остаточной намагниченности — нестабильная (I_n^h) — возникает вследствие явления магнитного тренажа при содействии температурных колебаний и переменных механических напряжений. Эта часть I_n должна сравнительно быстро следовать за изменениями магнитного поля и, следовательно, совпадать по направлению с современным земным магнитным полем

$$I_n = I_n^0 + I_n^h \quad (3)$$

или

$$\mathbf{I}_n = \mathbf{I}_n^0 + \xi \mathbf{H}, \quad (4)$$

где \mathbf{H} — вектор современного земного магнитного поля в районе залегания породы,

ξ — коэффициент, до некоторой степени аналогичный магнитной восприимчивости и зависящий от времени.

Величина \mathbf{I}_n^0 также является функцией времени t , убывая с возрастанием t .

Мы видим, что априорное рассмотрение возможного поведения магнитных компонентов осадочных пород в земном магнитном поле в течение длинных отрезков времени не привело к однозначному решению вопроса — с чем же связана стабильная часть естественной остаточной намагниченности осадочных пород. Все же можно сделать вывод, что компоненты второй группы — тонкорассеянный гематит, гидрогематит, маггемит и магнетит имеют значительно больше шансов сохранить первоначальное направление остаточной намагниченности, чем относительно более крупные рудные зерна, а значит, стабильная часть естественной остаточной намагниченности в большинстве случаев, по-видимому, связана именно с компонентами второй группы. Из компонентов второй группы главную роль, вероятно, играет тонкорассеянный гематит обломочного происхождения. Отметим весьма высокую коэрцитивную силу гематита, достигающую 7600 эрст [Никольс, 1955], а это еще раз говорит о высокой магнитной стабильности связанной с ним остаточной намагниченности.

Обратимся к тем немногочисленным опытным данным о свойствах естественной остаточной намагниченности осадочных пород, которые имеются в настоящее время.

Среди изученных осадочных пород были найдены, наряду с породами высокой магнитной стабильности, сохранившими первоначальную остаточную намагниченность, также и породы, частично или полностью магнитно нестабильные. Выявление магнитно стабильных пород производилось главным образом по следующим признакам: 1) большой угол между вектором \mathbf{I}_n и современным магнитным полем, 2) направление \mathbf{I}_n образцов из смятых в складки слоев таково, что при «распрямлении» складок они дают одинаковые направления \mathbf{I}_n . В некоторых случаях производились и лабораторные испытания стабильности.

Красные тонкозернистые песчаники, алевролиты и мергели триасового возраста, изучавшиеся в Англии Криром и другими [1954] и Клеггом и другими [1954] содержали два вида магнитных компонентов — весьма мелкие обломочные зерна гематита и красный гематитовый цемент. Изучение направления естественной остаточной намагниченности этих пород показало, что среди них имеются стабильные, частично нестабильные и полностью неста-

бильные. Породы довольно легко подмагничивались в постоянном поле в 5—16 эрст. После выключения поля дополнительная намагниченность постепенно уменьшалась (в несколько раз в течение немногих часов). Однако переменное поле амплитудой даже в 300 эрст не оказывало влияния на естественную остаточную намагниченность. Подмагниченные же образцы под действием этого поля возвращали свое первоначальное состояние.

При переотложении породы в лаборатории в присутствии земного магнитного поля возникла остаточная намагниченность, в три раза большая, чем наблюдавшаяся естественная остаточная намагниченность.

Крип [1954] и Грахам [1955], изучавшие породы различного цвета из преимущественно красноцветных толщ, не нашли никакой связи между стабильностью и наличием или отсутствием красной окраски. Однако с другой стороны, среди многих изученных к настоящему времени осадочных пород породы высокой магнитной стабильности встречались почти исключительно среди тех, которые слагают красноцветные толщи. Не было обнаружено еще ни одной красноцветной толщи, где бы не было магнитно стабильных пород; чаще всего они там составляют большинство. Таковы докембрийские тонкозернистые красные песчаники Шотландии [Ранкорн, 1955], докембрийские красные песчаники и алевролиты Большого Каньона и района Верхнего озера (США), изучавшиеся многими авторами [Дюбуа, 1955; Доул, 1955; Ранкорн, 1955, 1956], силурийские песчаники Аппалачей [Грахам, 1949], пермские и меловые красноцветы штатов Колорадо, Аризона и Юта [Ранкорн, 1956; Грахам, 1955], упоминавшиеся уже триасовые алевролиты и мергели юго-западной Англии и т. д. Осадочные породы, не входящие в состав красноцветных толщ, напротив, в большинстве случаев оказываются магнитно нестабильными. Так, например, кайнозойские осадки одного из районов Средней Японии, изучавшиеся Каваи, оказались полностью магнитно нестабильными [Каваи, 1951; Ранкорн, 1955]. Из исследованных Джонсоном и др. [1949] кайнозойских и мезозойских осадочных пород различных районов США более двух третей показало направление естественной остаточной намагниченности, согласующееся с предположением о перемагничивании в современном земном магнитном поле. Отметим еще один факт. Коричневые и красные четвертичные ленточные глины Новой Англии сохранили первоначальное направление остаточной намагниченности. Носителями естественной остаточной намагниченности этих глин служат мельчайшие обломочные частицы магнетита и маггемита размером от 0,01 до 5 μ [Грахам, 1949]. В то же время ленточные глины Северной Европы, не обладающие красной окраской, оказались магнитно нестабильными [Исинг (Ising), 1943].

Таким образом, опытные данные о естественной остаточной намагниченности осадочных пород позволяют сделать следующие выводы:

1. Породы высокой магнитной стабильности встречаются главным образом в красноцветных толщах и, вместе с тем, не обнаружено еще ни одной красноцветной толщи, где бы не было магнитно стабильных пород.

2. Среди осадочных пород, не входящих в состав красноцветных толщ, магнитно нестабильные породы составляют большинство.

3. Нестабильность пород, однако, непосредственно не связана с отсутствием красной окраски.

4. В двух случаях носители естественной остаточной намагниченности пород были выявлены. В одном это были очень мелкие частицы гематита, в другом — тонкорассеянный магнетит и маггемит обломочного происхождения.

5. Ни один из известных примеров магнитностабильных пород не противоречит предположению, что и в этих случаях стабильная естественная остаточная намагниченность связана с тонкорассеянным гематитом, маггемитом и магнетитом.

Можно заключить, что опытные данные, так же как и некоторые соображения о возможном поведении магнитных компонентов осадочных пород в земном магнитном поле, указывают на то, что стабильная естественная остаточная намагниченность, по крайней мере, в большинстве случаев, связана с магнитными компонентами второй группы — тонкорассеянным гематитом, маггемитом и магнетитом.

Резюмируя все изложенное выше о стабильности естественной остаточной намагниченности осадочной породы, попытаемся сформулировать те условия сохранения породой первоначальной остаточной намагниченности, которые не связаны с изучением ее магнитных свойств. Назовем их литолого-минералогическими условиями стабильности.

1. Основными ферромагнитными компонентами породы должны быть тонкорассеянные гематит, маггемит и магнетит в составе глинистой фракции ($< 0,01$ мм).

2. Вторичные изменения породы должны быть минимальными. Особенно важно, чтобы не имело места проникновение растворов, выщелачивающих окислы железа или же отлагающих его соединения.

3. Порода не должна быть заметно выветрелой.

4. Порода не должна была подвергаться какому-либо виду метаморфизации, сопровождающейся перекристаллизацией, повышенными температурами или минеральными новообразованиями.

5. Пласты не должны быть перемятыми, выжатыми, раздавленными и пр.

Каждое из этих условий стабильности является довольно жестким, и в совокупности они, казалось бы, сильно ограничивают класс пород, пригодных для изучения вопросов, связанных с геологической историей магнитного поля Земли. К тому же, выполнение всех этих условий, как видно из вышеизложенного, не всегда может гарантировать того, что наблюдаемое направление вектора естественной остаточной намагниченности есть направление вектора земного магнитного поля в данной точке в эпоху отложения осадка.

С другой стороны, строгое выполнение всех этих условий, по-видимому, не всегда обязательно для сохранения первоначального направления естественной остаточной намагниченности. Так, например, первое условие, в случае сложного состава ферромагнитных зерен или термоостаточной природы их намагниченности, может иногда и не выполняться.

Отметим еще один важный момент. Термоостаточная намагниченность обладает свойством аддитивности, которое состоит в том, что в каждом температурном интервале эта намагниченность образуется и разрушается независимо от других температурных интервалов. Следовательно, при повторных нагреваниях и охлаждениях породы, обладавшей термоостаточной намагниченностью, каждый раз разрушается и вновь возникает та часть намагниченности, которая возникла первоначально именно в том интервале, в котором происходят изменения температуры [Е. Телье, 1950]. Если учесть, что основная часть термоостаточной намагниченности возникает уже при температурах, близких к точке Кюри, то станет ясно, что значение температурных колебаний, намного не достигающих точки Кюри породы (для магнетита $T_K = 580^\circ \text{C}$, для гематита $T_K = 675^\circ \text{C}$) весьма невелико в том случае, если ферромагнитные компоненты осадочной породы получили свою первоначальную остаточную намагниченность при остывании с очень высоких температур.

Дальнейшая конкретизация литолого-минералогических условий стабильности, из-за отсутствия соответствующих данных, в настоящее время не представляется возможной.

Выяснение вопроса о стабильности естественной остаточной намагниченности осадочной породы только по данным ее литологического и петрографического изучения, как мы видим, представляет нелегкую задачу. Если осуществление таких условий, как отсутствие метаморфизации, эпигенетических изменений, деформаций может быть сравнительно легко проверено, то выяснение всего, что касается самих носителей остаточной намагниченности, сопряжено со значительными трудностями. Могут потребоваться не только тщательные петрографические, но и электронномикроскопические, рентгенометрические, микрохимические и другие исследования, однако без изучения

самых магнитных свойств породы, мы все же не сможем получить однозначного ответа на поставленный вопрос о стабильности.

Изучение магнитных свойств осадочной породы, как показывает опыт, может дать ценные сведения о степени стабильности ее естественной остаточной намагниченности. Приведем некоторые признаки, порою, конечно, недостаточные для суждения о стабильности, но значительно повышающие ее вероятность, особенно при осуществлении нескольких из них:

1. Высокая коэрцитивная сила породы, порядка сотни эрстед и выше.

2. Резко отличающаяся по направлению от современного земного магнитного поля, а тем более обратная естественная остаточная намагниченность.

3. Устойчивость направления естественной остаточной намагниченности при выдерживании образца в лаборатории в течение длительного времени (скажем, года).

Еще более определенные указания на стабильность естественной остаточной намагниченности изучаемой породы можно получить, если имеются определения естественной остаточной намагниченности не отдельных ее образцов, а целой серии их, отобранной по определенной программе. Эти признаки стабильности можно сформулировать так:

4. Однородность намагниченности, т. е. малый разброс векторов естественной остаточной намагниченности для образцов, отобранных по простиранию слоя — при несовпадении направления I_n с направлением перемagnetизации в современном земном магнитном поле.

5. Направления векторов естественной остаточной намагниченности в различных точках смятого в складки слоя таковы, что если слой «распрямить», он окажется намагниченным однородно.

6. Хаотичность направлений естественной остаточной намагниченности в гальках данной породы, найденных в вышележащих слоях.

7. Закономерные и постепенные изменения направления естественной остаточной намагниченности в вертикальном направлении — по разрезу, сложенному изучаемыми породами.

Ни один из этих семи признаков не является в строгом смысле достаточным условием того, что наблюдаемая остаточная намагниченность породы совпадает по направлению с земным магнитным полем эпохи образования осадков. Для признаков 1, 3, 4 это ясно без дальнейших пояснений. Признаки 2 и 7 не исключают возможность частичного перемagnetизации; первый из них оставляет также открытым вопрос о времени возникновения наблюдаемой остаточной намагниченности и допускает возможность осу-

ществления механизма «самооборачивания» остаточной намагниченности. Признаки 5 и 6 говорят о том, что наблюдаемая естественная остаточная намагниченность возникла соответственно до смятия в складки и захоронения галек. Правда, это говорит о высокой стабильности остаточной намагниченности и о ее древности, однако, строго говоря, не доказывает еще, что она возникла именно при образовании осадка. Признаки 2, 4 и 6, с другой стороны, не являются необходимыми и не обязательно должны присутствовать, если естественная остаточная намагниченность породы является хранителем земного магнитного поля эпохи образования осадка. Признаки 2 и 4 не будут выполняться, если это поле близко к современному, а слои залегают горизонтально, а невыполнение условия 6 еще не означает, что порода, залегающая *in situ*, не сохранила первоначальную намагниченность, ибо обстановка для сохранения намагниченности в гальке значительно менее благоприятна.

Перечисленные условия и признаки стабильности не являются полностью независимыми и частично перекрывают друг друга. Поэтому, для доказательства того, что наблюдаемая естественная остаточная намагниченность изучаемых пород возникла при образовании осадка, нет необходимости проводить многочисленные эксперименты, чтобы показать наличие всех двенадцати положений — пяти, связанных с самой породой и семи — с ее магнитными свойствами.

Конечно, если мы хотим предварительно установить, пригодны ли такие-то отложения для решения задач, связанных с восстановлением магнитного поля эпохи образования осадка, и в нашем распоряжении имеются лишь литературные данные и небольшое число образцов, нужно постараться установить наличие возможно большего числа из первых восьми положений.

Дело резко меняется, если в нашем распоряжении имеется серия измерений направления естественной остаточной намагниченности образцов этих отложений, образцов, отобранных по определенной программе. В этом случае имеются значительно более простые и мощные средства доказать, что наблюдаемая остаточная намагниченность возникла при образовании осадка, и направление ее есть направление локального земного поля в то время.

Можно смело сказать, что если выполняются любые два признака из последних четырех и, кроме того, имеются хотя бы некоторые указания на то, что наблюдаемая остаточная намагниченность связана с обломочными ферромагнитными частицами, то направление вектора естественной остаточной намагниченности породы есть направление вектора локального земного магнитного поля эпохи отложения осадка.

К настоящему времени изучением направления естественной остаточной намагниченности охвачена еще очень небольшая

часть из общего громадного числа различных осадочных образований. Однако уже сейчас ясно, что факт сохранения осадочной породы древнего магнитного поля Земли в виде естественной остаточной намагниченности является распространенным явлением. Сформулированное выше окончательное условие того, что направление естественной остаточной намагниченности есть направление вектора локального земного магнитного поля эпохи образования осадка, выполняется для очень многих осадочных образований. Ниже перечислим, от более молодых к более древним, те из них, сведения о которых нам удалось найти в зарубежной литературе (табл. 6).

Обращаем внимание на преобладание красноцветных отложений в этой таблице, что позволяет еще раз отметить высокую перспективность красноцветов для палеомагнитных исследований.

Об изверженных породах, как носителях палеомагнетизма

Естественная остаточная намагниченность изверженных пород также связана с рассеянными ферромагнитными минералами. Происхождение этой намагниченности было кратко освещено выше (стр. 19). Важно, что в очень многих случаях она возникла при образовании породы и имеет термоостаточную природу. Как условия магнитной стабильности, так и методы, с помощью которых она доказывается, остаются здесь в основном теми же, что и для осадочных пород.

Что касается способа и времени возникновения наблюдаемой естественной остаточной намагниченности, то, кроме явлений термореманенца и магнитного тренажа, для изверженных пород значительно большую роль должен играть многокомпонентный состав носителей ферромагнетизма. Кроме механизма самообращения остаточной намагниченности, предсказанного Неелем, здесь возможно и явление, открытое Каваи и также приводящее иногда к возникновению обратной намагниченности. Это явление заключается в том, что при распаде твердого раствора выпадающие компоненты намагничиваются в размагничивающем поле первичного минерала. В результате первоначальное направление остаточной намагниченности может измениться на противоположное [Каваи, 1954]. Вероятность осуществления этих процессов в изверженных породах, конечно, значительно больше, чем механизма Нееля — Нагаты. При изучении естественной остаточной намагниченности изверженных пород с этим необходимо серьезно считаться.

Приведем список изверженных образований, для которых, судя по литературным данным, более или менее доказано, что направление наблюдаемой остаточной намагниченности есть на-

Таблица 6

Магнитностабильные осадочные образования

Наименование и местонахождение осадочных образований	Возраст		Литературный источник
	в индексах геологической шкалы	в годах (приблизительно)	
Ленточные глины Швеции	Q ₃	2 · 10 ³	Гриффитс, 1953
Ленточные глины Новой Англии (США)	Q ₂	2 · 10 ⁴	Джонсон и др., 1948
Глины Оверни, Франция	Q ₁ —N ₂ ³	1 · 10 ⁶	Рош, 1953
Красные глины Исландии	Q ₁ —N ₁	1 · 10 ⁶ — —28 · 10 ⁶	Хосперс, 1954
Глины Оверни, Франция	N ₂ ⁴ —N ₁ ³	12 · 10 ⁶	Рош, 1953
Песчаники, Вайоминг, США . . .	N ₁	20 · 10 ⁶	Грахам, 1949
Мергели Оверни, Франция	Pg ₃	30 · 10 ⁶	Рош, 1953
Песчаники и глины Колорадо, США	Pg ₂	40 · 10 ⁶	Грахам, 1949
Пески Южной Англии	Pg ₂	40 · 10 ⁶	Ранкорн, 1955
Тонкозернистые красные песчаники Дакота—Аризона и Юта, США	St	100 · 10 ⁶	Ранкорн, 1956
Красные алевролиты и мергели кейпера Южной Англии	T ₂₋₃	170 · 10 ⁶	Крир и др., 1954
Красные алевролиты и тонкозернистые песчаники, Нью-Мексико и Аризона, США	T ₂₋₃	170 · 10 ⁶	Грахам, 1955
Красные тонкозернистые песчаники, алевролиты и сланцы, Аризона и Юта, США	P	200 · 10 ⁶	Ранкорн, 1956
Красноцветы формации Иезо, Нью-Мексико, США	P	200 · 10 ⁶	Грахам, 1955
Тонкозернистые красноцветные песчаники Нако—Аризона и Юта, США	C ₂	240 · 10 ⁶	Ранкорн, 1956
Верхняя, частично красноцветная серия продуктивной толщи Бристоль, Англия	C ₂	240 · 10 ⁶	Клегг и др., 1954
Древний красный песчаник Уэльса, Англия	D ₂	280 · 10 ⁶	Крир и др., 1954
Песчаники и алевролиты Аппалачей, США	S	350 · 10 ⁶	Грахам, 1949
Пески Уэльса, Англия	Sm	500 · 10 ⁶	Ранкорн, 1955
Красные тонкозернистые алевролиты и тонкозернистые песчаники серии Кивино, район оз. Верхнего, США	1 cm ₂ —Sm ₁	500 · 10 ⁶ — —600 · 10 ⁶	Дюбуа, 1955
Красные торридонские песчаники северо-западной Шотландии	Psm ₂	600 · 10 ⁶	Крир и др., 1954
Красные сланцы Хейкатаи Большого Каньона, США	Psm ₂	600 · 10 ⁶	Ранкорн, 1956

правление вектора локального земного магнитного поля времени образования породы (табл. 7).

Таблица 7

Магнитностабильные изверженные образования

Наименование и местонахождение изверженных образований	Возраст		Литературный источник
	в индексах геологической шкалы	в годах (приблизительно)	
Лавовые потоки Этны	Q_3	50—2300	Хосперс, 1955
Базальтовые потоки Юго-западной Исландии	»	5—4000	Хосперс, 1955
Базальтовые потоки Западной Исландии	Q_1	$5 \cdot 10^5$	Хосперс, 1955
Лавы Центр. Массива, Франция	$Q_1 + N_2^3$	10^6	Рош, 1953
» »	$N_2 - N_1^3$	$12 \cdot 10^6$	Рош, 1953
Базальтовые потоки Сев. Исландии	N_1	$20 \cdot 10^6$	Хосперс, 1955
Толентовые дайки Сев. Англии	$N_1 - Pg_3$	$28 \cdot 10^6$	Брукшоу, 1949
Дайки и силлы Центр. Массива, Франция	Pg_3	$34 \cdot 10^6$	Рош, 1953
Базальтовые потоки Сев. Ирландии	Pg_2	$45 \cdot 10^6$	Хосперс и Чарльз-уорт, 1954
Лавы Шотландии	Pg_2	$45 \cdot 10^6$	Хосперс, 1955
Интрузии о-ва Мелл (Шотландия)	Pg_{1-3}	$30 \cdot 10^6$ — $60 \cdot 10^6$	Винсенд, 1954

Этот список можно было бы при желании расширить по крайней мере раз в десять, особенно за счет более древних пород, включая породы кристаллического фундамента Северной Америки, кембрийские дайки Пиландсберга (Ю. Африка) и др. Высокая стабильность естественной остаточной намагниченности этих образований вытекает из факта их обратной намагниченности, однако время и способ возникновения ее приходится признать еще не установленными — из-за возможности осуществления процессов самооборачивания при распаде твердых растворов ферромагнитных минералов. Сказанное, по-видимому, справедливо и для очень интересных обратно намагниченных магномангнетитовых триасовых жил Ангара-Илима.

Резюмируя все изложенное в данном параграфе, мы можем заключить, что, по-видимому, имеется очень широкий класс изверженных и осадочных образований, пригодных для решения вопросов, связанных с нахождением древнего магнитного поля

Земли по вектору естественной остаточной намагниченности породы. Среди осадочных образований, пригодных для этой цели, большое место занимают красноцветные отложения.

§ 2. Магнитное поле Земли и его геологическая история

В настоящее время накоплен, на основании изучения вектора естественной остаточной намагниченности горных пород, довольно большой материал о геологическом прошлом магнитного поля Земли. Совершенно очевидно, что характер изменения магнитного поля Земли в геологическом масштабе времени играет громадную роль при решении вопроса о возможности корреляции и расчленения как осадочных, так и изверженных образований. Ниже будет кратко изложено современное состояние знаний в этой области.

Краткие сведения о земном магнетизме | |

Характеристикой магнитного поля Земли служит напряженность поля H_T и ее составляющие по осям координат, которые называются элементами земного магнетизма. В сферической системе координат с центром в точке наблюдения элементами земного магнетизма служат: склонение D — угол между географическим и магнитным меридианом, отсчитываемый по часовой стрелке; наклонение J — угол между горизонтальной плоскостью и вектором напряженности H_T и величина этого вектора (рис. 3).

Элементы земного магнетизма не остаются постоянными. Они изменяются по поверхности Земли в широких пределах.

Магнитное поле Земли в первом приближении представляет собой поле шара, однородно намагниченного в направлении, близком к оси вращения. Если не учитывать некоторого несовпадения геомагнитной оси с осью вращения (угол между ними составляет 11°), то по всей Земле, за исключением районов сильных магнитных аномалий и околополюсных областей, будут приближенно верны следующие соотношения:

$$D = 0; \operatorname{tg} J = 2 \operatorname{tg} \varphi; H_T = \frac{M}{R^3} \sqrt{1 + 3 \sin^2 \varphi}, \quad (5)$$

где M — магнитный момент Земли, равный $8,3 \cdot 10^{25}$ CGSM;
 R — радиус Земли;
 φ — географическая широта.

Как видно, в первом приближении элементы земного магнетизма зависят только от широты точки наблюдения, а вектор напряженности магнитного поля H_T лежит в плоскости меридиана. Следовательно, зная направление H_T в какой-либо точке, можно приближенно определить положение полюсов. Горизонтальная составляющая поля (следовательно, стрелка компаса) укажет направле-

ние на северный полюс, расстояние же до него определится значением наклона J , из которого можно вычислить широту места.

Приближенность выполнения соотношений (5) объясняется, как неоднородностью строения земной коры, так и, главным образом, относительностью устойчивости магнитного поля Земли. Эта устойчивость имеет динамический характер, что проявляется

в вековых вариациях магнитного поля Земли. Вековые вариации обуславливаются прецессией геомагнитной оси относительно оси вращения Земли с периодом порядка 500 лет и значительно более быстрыми и нерегулярными изменениями в тектонически активных областях. Как пример, приводим вековые вариации элементов земного магнитного поля в Лондоне (рис. 4).

Общепризнанной теории происхождения основной части магнитного поля Земли — поля однородного намагничивания — не было до самого последнего времени. Однако все новые и новые подтверждения получает гипотеза Я. И. Френкеля [1947] и Эльзассера (Elsasser) [1939], связывающая поле однородного намагничивания с процессами, происходящими во внешних частях земного ядра.

Согласно современным представлениям, внешние части зем-

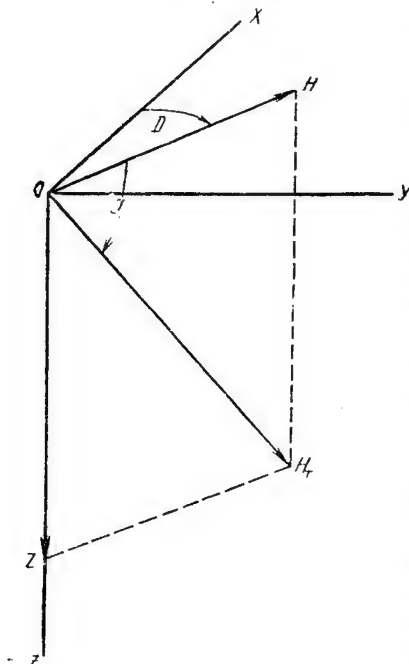


Рис. 3 Элементы земного магнитного поля.

ного ядра находятся в квазижидком и квазиметаллическом состоянии, т. е. они характеризуются сравнительно малой вязкостью и хорошей электропроводностью. При наличии температурного градиента по радиусу должны существовать термоэлектрические токи и конвекция вещества от более глубоких частей к поверхности ядра и обратно. Это приводит к замкнутым вихревым движениям вещества, происходящим в больших масштабах со скоростями порядка нескольких десятков метров в год [А. Г. Калашиников, 1956]. Термоэлектрические токи создают начальное магнитное поле ядра, усиливающееся при циркуляции квазиметаллической «жидкости» ядра в процессе самовозбуждения, аналогичном самовозбуждению в динамомаchine. Вихри располагаются различно, но вслед-

ствии вращения Земли, вызывающего появление кориолисовых сил, в эти вихри вписится некоторая организация и возникает общий магнитный момент ядра, относительно стабильный: постольку, поскольку постоянны температурный градиент, угловая скорость вращения Земли и величины электропроводности и вязкости ядра.

Таким образом, поле однородного намагничивания Земли, по гипотезе Френкеля — Эльзассера, является вторичным явлением — побочным продуктом гораздо более сильных (по оценке

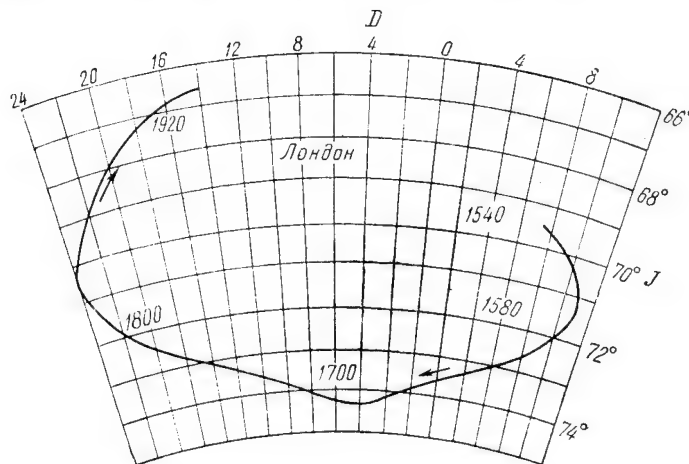


Рис. 4. Вековые вариации земного магнитного поля в Лондоне с 1540 по 1940 гг.

Я. И. Френкеля, в 1000 раз) полей вихревых токов в ядре. Аксиальный характер поля однородного намагничивания зависит от весьма фундаментальной особенности динамики ядра — особенности, обусловленной самим фактом вращения Земли.

Что же касается полярности этого поля, т. е. направления намагниченности ядра Земли, то гипотеза не отдает предпочтения ни одному из двух возможных направлений — обе полярности равноправны. Чем обусловлена именно наблюдаемая полярность, сказать трудно. Вероятно, это зависит от многих факторов, и можно лишь предположить, что изменение картины конвективного движения может явиться причиной изменения полярности поля однородного намагничивания Земли. Подсчитано, что изменение направления поля однородного намагничивания на обратное не может произойти быстрее, чем за 5000 лет [Ранкорн, 1954].

Итак, гипотеза Френкеля — Эльзассера земного магнетизма позволяет сделать некоторые выводы, важные для вопроса о ха-

рактуре изменения во времени основной части магнитного поля Земли — поля однородного намагничивания.

1. Возможны два равноправных устойчивых состояния поля однородного намагничивания: первому соответствует расположение северного магнитного полюса Земли на северном географическом, а южного — на южном, а второму — северного магнитного на южном географическом, а южного — на северном.

2. Устойчивость этих состояний относительно благодаря ее динамическому характеру. Эта относительность проявляется в настоящее время в вековых вариациях поля однородного намагничивания.

3. Вековые вариации носят характер прецессии геомагнитной оси вокруг географической с периодом порядка 500 лет. Поэтому можно ожидать, что если рассматривать промежутки времени порядка нескольких тысяч лет, то магнитное поле Земли в среднем соответствует намагничиванию Земли вдоль оси вращения. Соотношения (5) для таких промежутков времени, следовательно, должны выполняться точнее, чем для настоящего момента.

4. Изменение направления поля однородного намагничивания на обратное, если оно имело место, не могло произойти быстрее, чем за 5000 лет.

Палеомагнитные данные. История магнитного поля Земли и проблемы миграции полюсов и континентального дрейфа

Систематические наблюдения магнитного поля Земли ведутся всего лишь около 400 лет. Несколько дальше в прошлое магнитного поля Земли позволяют заглянуть исторические документы; правда из них можно получить сведения лишь качественного порядка. На основании этих данных можно прийти к выводу, что с тех пор, как в Китае был изобретен компас, т. е. примерно с 1100 г. до н. э., магнитное поле Земли существенно не изменилось: магнитная стрелка всегда устанавливалась приблизительно по меридиану.

Источник сведений о магнитном поле Земли более ранних времен может быть только один: естественная остаточная намагниченность горных пород и глиняных изделий. Отсюда же можно получить и более точные данные об изменениях магнитного поля в историческую эпоху.

Результаты изучения исторических лавовых потоков, современных озерных осадков, кирпичей исторических памятников и античной керамики показали, что вековые вариации вплоть до 500 г. до н. э. имеют приблизительно такой же характер, как и за последние 400 лет: период их порядка 500—1000 лет, а амплитуда колебаний достигает 60° [Телье, 1952; Гриффите, 1953].

Ленточные глины Новой Англии, охватывающие промежуток времени от 15 000 до 20 000 лет назад, показывают довольно плавные колебания склонения от $+35^\circ$ до -25° с периодами от 750 до 2000 лет [Джонсон и др., 1948].

Циклический характер вековых вариаций, видимо, подтверждается интересными данными Нагата [1949], изучавшего четвертичные осадки возраста от 33 000 до 48 000 лет одного из районов Японии. По этим данным, вековые вариации в ту эпоху имели характер циклических колебаний с периодом порядка 1000 лет. Кроме того, намечается существование вариаций со значительно большей длиной ритма: за промежуток времени в 15 000 лет склонение изменилось с -20° до $+50^\circ$, а наклонение с 40° до 70° . Видимо, здесь мы имеем наложение ритмов двух разных порядков.

Хосперс [1954] показал, что среднее направление остаточной намагниченности всех современных, поздне- и среднечетвертичных базальтовых потоков Исландии соответствует однородному намагничению Земли вдоль оси вращения. Те же результаты получаются по данным для всех других образований того же возраста, в том числе и по приведенным выше [Хосперс, 1955].

Таким образом, в течение последних 200 тыс. лет магнитное поле Земли носило аксиальный характер, и средним положением северного и южного магнитных полюсов за это время являются соответственно современные северный и южный географические полюса. Отклонения магнитного поля от его среднего состояния, по-видимому, носили характер прецессии геомагнитной оси относительно оси вращения, причем, вероятно, эта прецессия не имела простого периодического характера, а являлась результатом наложения по крайней мере двух ритмов разных порядков, из которых более мелкий соответствует наблюдаемым вековым вариациям.

Изменения магнитного поля Земли в прошлом далеко этим не исчерпываются. Многочисленные данные указывают на то, что магнитное поле Земли в течение геологической истории неоднократно принимало направление, обратное современному.

По данным Хосперса [1955], дополненным Эйнарссоном и Сигургейрссоном [1955], в мощной 21000-метровой вулканогенной толще Исландии, представленной рядом серий базальтовых потоков, четвертичного и неогенового возрастов, наблюдается чередование нормально и обратно намагниченных зон. Каждая зона соответствует, примерно 0,25—0,5 млн. лет. Самая верхняя из обратно намагниченных зон имеет средний возраст около полумиллиона лет. Эти зоны прослеживаются по простиранию по всей территории.

Опдайк (Opdyke) и Ранкорн [1956] при изучении лавовых потоков Аризоны (США) также установили, что все лавовые

потоки более молодые, чем нижнечетвертичные (моложе 0,5 млн. лет) намагничены нормально, а нижнечетвертичные и верхнеплиоценовые — обратно.

Рош [1953], изучавший базальты Центрального массива во Франции, нашел, что обратно намагниченные породы приурочены к трем различным эпохам: границе четвертичного периода и плиоцена, границе плиоцена и миоцена и аквитанскому веку олигоцена.

Олигоценовые изверженные породы Северной Англии и Шотландии, по Брукшоу [1954; 1949] и Винсенцу (Vincenz) [1954], по времени их образования можно отнести к пяти эпохам; из них три характеризуются образованием обратно намагниченных пород, а в продолжении двух, их разделяющих, образовывались нормально намагниченные породы.

Во всех этих случаях наблюдениями естественной остаточной намагниченности глин, обожженных лавовыми потоками и даек, секущих эти потоки, было доказано, что естественная остаточная намагниченность лав, даек и обожженных глин совпадает по направлению с магнитным полем эпохи образования или обжига породы. Осуществления же каких-либо процессов самооборачивания остаточной намагниченности здесь не могло быть. Доказательства этого положения в основном сводятся к следующим моментам.

1. Слои обожженной красной глины, залегающие между лавовыми потоками, всегда обнаруживают то же направление естественной остаточной намагниченности, что и лавы, лежащие непосредственно на них. Нельзя предположить, что для таких различных пород как глины и базальты, механизмы самооборачивания всегда либо действовали в обоих случаях, либо не действовали ни в одном из них.

2. Базальтовые дайки, секущие лавы и глины, обычно оказывались намагниченными однородно — нормально или обратно. Такая же намагниченность всегда обнаруживалась и в породах, контактирующих с дайкой и обожженных ею — независимо от того, сечет дайка базальт или глину. Это было установлено для всех возможных комбинаций намагниченности даек и пород. Нетрудно показать, что этого бы не было при действии какого-либо механизма самооборачивания (см. табл. 8).

Лабораторные эксперименты, проведенные над этими образованиями, также не обнаружили действия механизма самооборачивания при нагревании и охлаждении в магнитном поле.

Можно сделать вывод, что все эти факты, вероятно, не допускают иного истолкования, кроме признания неоднократных обращений магнитного поля Земли. К этому выводу пришли все упоминавшиеся выше исследователи, независимо друг от друга и на основании анализа только собственных материалов. Тем более

Таблица 8

Направления естественной остаточной намагниченности в вулканогенно-осадочной кайнозойской толще Исландии

Дайки	Вмещающей породы в целом	Обожженной части породы			
		По гипотезам самооборачивания I_{II}		По гипотезе обращений магнитного поля Земли	Фактически наблюдаемые
		воспроизводимого	невоспроизводимого		
+	+	+	+	+	+
+	—	—	+	+	+
—	+	+	+	—	—
—	—	—	+	—	—

обоснованным нам представляется этот вывод в настоящее время.

Решающим доказательством обращений магнитного поля Земли было бы установление того факта, что разновозрастные магнитно-стабильные горные породы повсеместно обладают естественной остаточной намагниченностью, соответствующей одному знаку земного магнитного поля. Эта работа требует сбора и анализа громадного фактического материала и в настоящее время находится еще в начальной стадии. Однако уже сейчас она дает вполне определенные результаты. Во-первых, из многих тысяч образцов изверженных и осадочных пород средне- и верхнечетвертичного возраста (не древнее 0,5 млн. лет), так же, как и геологически нам современных, не было установлено ни одного случая обратной естественной намагниченности. Во-вторых, все изученные породы, по возрасту близкие к границе четвертичного периода и плиоцена, намагничены обратно.

Эти факты служат, как нам кажется, ясным свидетельством в пользу изменения знака магнитного поля Земли в нижнечетвертичное время. В то же время, с точки зрения гипотезы самооборачивания I_n , они казались бы по меньшей мере загадочными.

В отношении более древних образований, чем четвертичные, вопрос о синхронности одинаково намагниченных пород пока еще менее ясен. Дело осложняется, главным образом, трудностью возрастной корреляции с требуемой степенью точности географически весьма удаленных друг от друга разрезов, подвергавшихся палеомагнитному изучению. Однако уже сейчас можно сказать, что в пределах таких площадей, какую, например, занимает Исландия, разновозрастные образования с доказанной стабильностью I_n всегда намагничены одинаково, а при немногочисленных попытках сопоставления более удаленных образований

материала, противоречащего геологическим данным, не было получено (об этом несколько подробнее см. ниже).

Кроме этих, довольно убедительных доказательств неоднократных обращений магнитного поля Земли в прошлом, можно привести в подтверждение этого положения множество других примеров обратной намагниченности изверженных пород и ее чередования по разрезу с нормальной намагниченностью. Эти примеры сами по себе не являются доказательствами обращений магнитного поля Земли, так как в свое время не было показано, что и в данных случаях не произошло самооборачивание остаточной намагниченности. Однако в настоящее время, когда уже получены более достоверные свидетельства обращений магнитного поля Земли (см. выше), некоторые из приводимых ниже примеров могут служить дополнительным их подтверждением.

Так, миоценовые лавовые потоки р. Колумбии (США) разделяются на несколько нормально или обратно намагниченных чередующихся серий [Кемпбелл (Campbell) и Ранкорн, 1956]. То же самое наблюдается и в неогеновых лавах Фарерских островов, Шпицбергена и Австралии [Кенигсбергер, 1936], раннечетвертичных и третичных базальтах Японии, Кореи и Северо-Восточного Китая [Матуяма, 1929] и эоценовых базальтах Северной Ирландии [Хосперс и Чарльзворт (Charlesworth), 1954].

Обратно намагниченные изверженные породы и рудные жилы известны не только третичного, но и более древних возрастов — триасового, каменноугольного, кембрийского [А. Д. Берсудский, 1937; Довилье (Dauviller), 1950; Геллетих (Gelletich), 1937].

Наличие неоднократных обращений магнитного поля Земли, повторяющихся, по крайней мере, в определенные геологические эпохи, по-видимому, через приблизительно равные промежутки времени, подтверждается также результатами, полученными при изучении изменения направления естественной остаточной намагниченности по разрезам осадочных толщ.

Так, в разрезе верхнетриасовых мергелей кейпера Англии выделяются 5 нормально и 4 обратно намагниченных зоны, чередующихся между собой. В Аппалачах (США) обратно намагниченные силурийские осадки переслаиваются с нормально намагниченными. Мощная толща (3000 м) докембрийских торридонских песчаников Северо-западной Шотландии делится на 16 зон, мощностью от 30 до 600 м каждая, выделенных по направлению остаточной намагниченности. Восемь из них намагничены обратно; они чередуются с восемью нормально намагниченными [Брукшоу, 1953; Ранкорн, 1954; Гриффитс и Кинг, 1954].

С другой стороны, данные, относящиеся к отложениям иных возрастов — кембрийского, девонского, пермского, юрского — показали, что существовали и весьма длительные эпохи устойчивого состояния магнитного поля Земли — нормального или

обратного направления. Продолжительность этих эпох, возможно, достигала нескольких десятков миллионов лет [Ранкорн, 1955; 1956; Доул, 1955; Грахам, 1955].

При изучении изменения направления естественной остаточной намагниченности по разрезам как вулканогенных, так и осадочных толщ во многих случаях было отмечено наличие не только нормальных и обратных, но и промежуточных направлений остаточной намагниченности. Во всех случаях промежуточные направления локализовались между нормально и обратно намагниченными зонами. Детали изменения нормальной намагниченности на обратную и наоборот прослежены не были из-за слишком редкого отбора образцов по разрезу. Поэтому сам процесс изменения магнитного поля на обратное оставался неизвестным. Однако Хосперсу [1955] удалось установить, что этот процесс занимает около 10 000 лет.

Палеомагнитные данные, полученные при изучении осадочных и изверженных пород, более древних, чем верхнетретичные, указывают не только на небольшие ритмические изменения магнитного поля Земли и перемены знака его полярности. Эти данные свидетельствуют также и о медленном, направленном изменении магнитного поля Земли, связанном, как полагают, с миграцией географических полюсов [Ранкорн, 1955].

Действительно, современные представления о природе земного магнетизма, которые основываются на закономерностях, выведенных из непосредственных наблюдений магнитного поля Земли, постулируют аксиальный характер магнитного поля Земли, если рассматривать его среднее состояние за большие промежутки времени. Это блестяще подтверждается палеомагнитными данными для четвертичного периода (стр. 53).

Таким образом, имеются основания считать, что магнитное поле Земли в течение всей геологической истории имело аксиальный характер с той или иной полярностью. Если при этом положение оси вращения Земли по отношению к ее поверхности изменялось в течение геологической истории, менялась и общая картина магнитного поля Земли: магнитные полюса следовали за географическими и соответственно перемещалась вся сетка магнитных меридианов и изоклин.

Гипотеза перемещения полюсов Земли первоначально возникла на основании палеоклиматических данных [М. Шварцбах, 1955]. Подтверждения этой гипотезе из области палеоклиматологии все увеличиваются [А. Н. Криштофович, 1946].

С другой стороны, необходимость перемещения полюсов Земли следует из факта изменения очертаний континентов и вертикальных движений, приводящих к перераспределению масс во внешних частях земной коры. Это перераспределение ведет к перемещению главных осей инерции Земли, что вызывает изме-

нение положения оси вращения. Соответствующие расчеты пути северного полюса были проделаны Миланковичем в 1941 г. и, позднее, В. Жардецким [Жардецкий (Jardetzky), 1949]. Было получено хорошее согласие с палеоклиматическими данными.

Необходимо подчеркнуть, что современное положение знаний о состоянии вещества Земли и его поведении за громадные промежутки времени говорит о возможности вертикальных и горизонтальных перемещений больших масс в теле Земли [В. А. Магницкий, 1955; Венинг-Мейнец (Vening-Meinesz), 1947]. Это, несомненно, благоприятствует скорее идеям перемещения полюсов и дрейфа континентов, чем представлениям о неизменности их положения. Отметим, что из теории О. Ю. Шмидта о гравитационной дифференциации путем вертикального перемещения больших масс, необходимость перемещения полюсов вращения Земли вытекает непосредственно.

На позиции признания миграции полюсов и континентального дрейфа стоят в настоящее время такие авторитеты как геофизики Джеффрис (Jeffreys) [1954], Юри (Urey) [1953] и Жардецкий [1949], палеоклиматологи Шварцбах [1955] и Кеппен и, что особенно интересно, целый ряд геологов, непосредственно занимающихся геологией Южной Африки, Южной Америки, Индии и Австралии [см. напр. Уокер и Польдерварт, 1950; Дютуйт, 1951].

Несмотря на это, идеи мобилизма, будь то миграция полюсов или же континентальный дрейф, среди советских геологов в настоящее время в общем крайне непопулярны. Гипотеза континентального дрейфа, выдвинутая Вегенером, считается совершенно несостоятельной [В. В. Белоусов, 1954]. Подобному положению в значительной мере содействовали геотектонические построения Вегенера, которые встретили обоснованные возражения. Заодно была скомпрометирована и сама идея континентального дрейфа.

В этот круг вопросов, в значительной степени дискуссионных, необходимую ясность могут внести данные палеомагнетизма. В самом деле, соотношения (5) позволяют вычислить координаты геомагнитных полюсов по склонению и наклонению в точке с известными географическими координатами: склонение даст нам магнитный меридиан, а по наклонению можно определить широту точки. Таким образом, зная, по естественной остаточной намагниченности горных пород, склонение и наклонение в точке наблюдения в эпоху образования породы, можно вычислить положение геомагнитных полюсов для этой эпохи. Эти положения будут также и положениями географических полюсов, если палеомагнитные данные осреднить для достаточно большого промежутка времени (основания см. выше).

При палеомагнитном изучении осадочных и изверженных образований различного возраста почти всегда производилось вычисле-

ние положений географических полюсов для соответствующих отрезков геологического времени. Эти данные приведены, главным образом, в работах Ранкорна [1955, 1956], Хауэлла и Мартинца [1957], Грахама [1955], Кира, Ирвинга и Ранкорна [1954] и Клегга [1954]. Мы попытались свести эти данные в табл. 9, используя только те, которые относятся к образованиям с доказанной магнитной стабильностью. В табл. 9 использованы также наши данные, полученные при палеомагнитных исследованиях в Западной Туркмении и на севере Европейской части СССР (методика и результаты этих работ будут описаны в следующих главах).

Таблица 9

Краткая сводка палеомагнитных данных

Период, эпоха	Координаты северного полюса Земли								Полярность магнитного полюса Земли
	Евразия				Америка				
	пределы колебаний		средние значения		пределы колебаний		средние значения		
	широты φ	долготы λ	φ	λ	широты φ	долготы λ	φ	λ	
Плиоцен	70—81	188—241	77	225			81	221	+
Миоцен	72—81	154—171	77	162			73	164	+-
Палеоген	60—76	120—158	71	137	72—81	103—140	77	122	+-
Мел			62	172	64—76	127—151	70	139	+-
Юра			59	163	—	—	—	—	+
Триас	47—52	130—176	50	153	42—76	88—158	62	107	+-
Пермь	42—50	162—181	45	172	38—61	89—130	43	117	—
Карбон	36—42	116—137	38	130	36—49	110—142	44	125	+-
Девон	26—34	128—156	30	142	—	—	—	—	—
Силур—ордовик			42	169			22	138	+-
Кембрий			15	173			0	158	—
Верхний протерозой	—1—9	231—237	—5	234			11	173	+-
Нижний протерозой			35	244	29—37	184—251	32	216	+

Палеомагнитные данные, как видно из табл. 9, свидетельствуют о весьма значительном перемещении полюсов Земли за время, начиная с протерозоя. По этим данным, северный полюс, располагаясь в нижнем протерозое в центральной части Северной Америки, затем начал двигаться на запад, в течение верхнего протерозоя, кембрия и ордовика прошел поперек всего Тихого океана южнее Гавайских островов и в силуре оказался у берегов Японии,

затем повернул на север. В верхнем палеозое северный полюс находился в дальневосточной части СССР, в юре уже оказался у берегов Северного Ледовитого океана, в пределах которого оставался все последующее время. Эта миграция схематически изображена на рис. 5.

Обращаем внимание на следующие моменты:

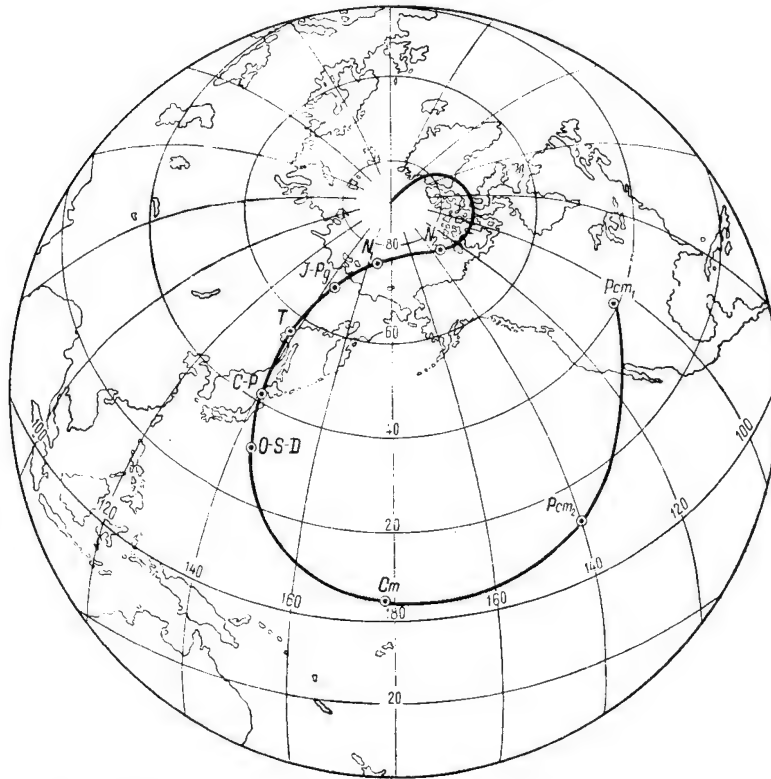


Рис. 5. Схема миграции северного полюса Земли по палеомагнитным данным.

1. Координаты северного полюса по данным, полученным на основании изучения различных осадочных и вулканогенных толщ в пределах одной системы, показывают значительные колебания.

2. Средние значения координат северного полюса, полученные по данным из Америки, в общем соответствуют более западным положениям полюса, чем данные по Евразии.

3. Изменение средних значений координат северного полюса происходит неравномерно. Так, например, от ордовика до перми и от юры до палеогена координаты почти не изменяются, а в те-

чение протерозоя — кембрия, триаса и неогена, напротив — весьма значительно.

В настоящее время однозначная интерпретация как разбросу данных в пределах одной системы, так и заметному несоответствию координат полюса по данным из Евразии и Северной Америки представляется весьма затруднительной. Возможно, что первое свидетельствует о том, что перемещения полюса имели более сложный характер и только в первом приближении соответствовали нарисованной выше простой картине. Однако этот разброс может быть следствием недоучета частичной магнитной неустойчивости пород, он может быть также вызван искажениями направления намагниченности при образовании и уплотнении осадка из-за неизомерности ферромагнитных частиц и, наконец, объясняться в значительной мере просто неполнотой отбора образцов.

В том, что данные, относящиеся к Северной Америке, дают более западное положение полюса, несомненно, можно увидеть новое подтверждение гипотезы континентального дрейфа. Заметим, однако, что, во-первых, это расхождение никогда не выходит за пределы колебаний координат полюса по данным, относящимся к одному и тому же континенту. Во-вторых, легко показать, что сравнительно небольшое преуменьшение значений наклона земного магнитного поля как в Европе, так и в Северной Америке, может целиком объяснить наблюдаемые расхождения координат полюса. Явление уплотнения осадков вполне могло вызвать это преуменьшение средних значений наклона, так как данные, относящиеся к палеозою, получены, главным образом, при изучении осадочных толщ. Таким образом, палеомагнитные данные по Евразии и Северной Америке пока еще не могут служить несомненным подтверждением явления «расползания» материков, хотя, как будто, свидетельствуют в его пользу. Для полного решения этой проблемы необходимы палеомагнитные исследования на тех континентах и субконтинентах, которые, согласно концепции Вегенера, испытывали более значительные относительные перемещения, сопровождавшиеся к тому же вращением (Южн. Америка, Африка, Индия, Австралия, Антарктида). Такие исследования были начаты в самое последнее время и некоторые результаты этих работ уже опубликованы. Их мы коснемся ниже.

Несколько слов о неравномерности скорости миграции полюсов. Отметим весьма интересную зависимость: эпохи наиболее быстрого движения полюса — верхний протерозой, триас и неоген — являются в то же время эпохами, для которых установлены наиболее частые обращения полярности геомагнитного поля. В другие эпохи перемены знака полярности происходили значительно реже, может быть, через десятки миллионов лет, вместо нескольких сот тысяч, как это было установлено для неогена [Хосперс, 1955, А. Н. Храмов, 1957]. Так, для кембрия, де-

вона, перми (за исключением татарского века) и юры до сих пор выявлен только один знак полярности геомагнитного поля.

Причина намечающейся связи между частотой обращений знака полярности геомагнитного поля и скоростью миграции полюсов пока еще не ясна. Можно лишь высказать следующее предположение. Согласно одной из последних работ Ранкорна [1955], инверсии магнитного поля Земли возможны лишь при определенной картине конвективного движения в ядре Земли, а именно — двух- или многослойного движения. Каждый из двух слоев создает магнитное поле противоположных знаков, и поэтому какое-либо не очень существенное по своим другим геофизическим последствиям изменение картины конвективного движения может вызвать перемену знака суммарного магнитного поля. По-видимому, это изменение картины конвекции прямо или косвенно связано с перемещениями полюса вращения Земли.

Сопоставим палеомагнитные и палеоклиматические данные о расположении полюсов Земли (табл. 10). Палеомагнитные координаты полюса были осреднены для эпох с близким расположением полюсов. Для тех же отрезков геологического времени вычислялись средние координаты северного полюса на основании данных о расположении экваториального пояса рифов и соляных поясов северного полушария, заимствованных из книги М. Шварцбаха [1955], а также и о положениях средней линии аридного пояса в Евразии для различных периодов [Ю. М. Шейнманн, 1954]. Вероятное расположение материков в расчет пока не принималось. Данные для плиоцена и верхнего протерозоя были заимствованы у Крейхгауэра [см. Жардецкий, 1949].

Таблица 10

Координаты северного полюса Земли по палеомагнитным и палеоклиматическим данным

Период, эпоха	Палеомагнитные данные		Палеоклиматические данные		Разница в градусах дуги большого круга
	φ	λ	φ	λ	
Плиоцен	77	225	75	250	6
Миоцен	75	163	74	240	12
Палеоген—юра	70	147	71	164	6
Триас	55	143	65	160	15
Пермь, карбон	43	142	45	171	21
Девон—ордовик	41	148	42	165	11
Кембрий	8	165	20	160	13
Верхний протерозой	3	211	—13	233	27
Нижний протерозой	33	230	—	—	—

Следует признать, что согласие между палеомагнитными и палеоклиматическими данными очень хорошее. Это согласие данных, полученных из совершенно разных областей знаний и вполне независимо друг от друга, не может быть случайным. Несомненно, что палеомагнитные данные являются новым и притом весьма мощным подтверждением перемещения полюсов в ходе геологической истории Земли.

В заключение вводной части вернемся к вопросу о континентальном дрейфе. Очень важные данные были получены недавно Гоу [1956], изучавшим палеомагнетизм верхнепротерозойских даек Пиландсберга и Клеггом, Дейчем и Гриффитсом [1956], подвергнувшими палеомагнитному исследованию траппы Деккана Центральной Индии. В свете новых палеомагнитных данных по пермским отложениям Европы и Северной Америки приобретают громадное значение и имеющие уже 30-летнюю давность исследования Меркантона, изучившего в числе других образований направление естественной остаточной намагниченности пермских лав Нового Южного Уэльса (Австралия). В табл. 11 дано сравнение координат северного полюса в меловой период, вычисленных по палеомагнитным данным, относящимся к различным материкам. Эти координаты вычислялись сначала исходя из современного взаимного расположения материков, а затем — для такого их расположения, которое отвечает реконструкции Вегенера для мелового периода. Координаты в последнем случае даны относительно Европы и Африки. Те же вычисления были сделаны для пермского периода и верхнего протерозоя (табл. 12, 13).

Таблица 11

Координаты северного полюса Земли в меловой период

Принимаемая гипотеза	Европа		Америка		Индия		Среднее отклонение в градусах
	φ	λ	φ	λ	φ	λ	
Неизменность взаимного положения материков	62	172	70	139	28	275	34
Расположение материков согласно Вегенеру	62	172	63	182	64	242	7
Среднее положение полюса					64	190	

Как видно из табл. 11—13 поправка на расползание и относительное вращение материков, введенная в палеомагнитные дан-

Таблица 12

Координаты северного полюса Земли в пермский период

Принимаемая гипотеза	Европа		Америка		Австралия		Среднее отклонение в градусах
	φ	λ	φ	λ	φ	λ	
Неизменность взаимного положения материков	45	172	43	117	35	325	47
Расположение материков согласно Вегенеру	45	172	35	167	45	240	22
Среднее положение полюса					47	192	

Таблица 13

Координаты северного полюса Земли в верхнем протерозое

Принимаемая гипотеза	Европа		Африка		Америка		Среднее отклонение в градусах
	φ	λ	φ	λ	φ	λ	
Неизменность взаимного положения материков	—5	234	—7	223	11	173	26
Расположение материков согласно Вегенеру	—5	234	—7	223	3	227	6
Среднее положение полюса					—3	228	

ные, уменьшает разброс этих данных в 2—5 раз. Можно сделать вывод, что уже имеющиеся в настоящее время палеомагнитные данные явно благоприятствуют гипотезе континентального дрейфа.

§ 3. Палеомагнетизм и вопросы геологии (выводы)

Подведем некоторые итоги изложенному в данной главе. Основными предпосылками возможности применения палеомагнитного метода для решения ряда геологических вопросов могут служить следующие положения:

1. Магнитное поле Земли изменяется в геологическом масштабе времени. Характер этого изменения таков. На фоне медленного направленного изменения магнитного поля, охватывающего эры и связанного с перемещением географических полюсов, через определенные для каждой эпохи промежутки времени (разные для различных эпох — от 0,5 до десятков миллионов лет), происходят инверсии магнитного поля Земли. Магнитные полюса при этом меняются местами.

2. Магнитное поле Земли, если рассматривать средние его состояния за промежутки времени порядка 10 000 лет, в течение всей геологической истории соответствовало однородному намагничению Земли вдоль ее оси вращения. Законы изменения такого поля по поверхности Земли известны и позволяют даже по данным для одной точки найти координаты полюсов и общую картину распределения элементов земного магнетизма по поверхности Земли.

3. Осадочные и изверженные породы при своем образовании, как правило, намагничиваются по направлению локального земного магнитного поля этой эпохи. Полученная остаточная намагниченность при определенных условиях может сохраниться до наших дней, позволяя определить склонение и наклонение магнитного поля эпохи образования породы в данной точке. По этим данным можно определить координаты полюсов и воссоздать общие черты картины магнитного поля Земли той эпохи.

4. Существует ряд надежных критериев, на основании которых можно установить, действительно ли наблюдаемая естественная остаточная намагниченность породы является представителем земного магнитного поля эпохи ее образования. Класс пород, пригодных для изучения вопросов, связанных с восстановлением геологической истории магнитного поля Земли, довольно велик. Среди этих пород большое место занимают красноцветные образования и базальтовые потоки.

Большое значение этих фактов для геологии несомненно. Образно выражаясь, в осадочные и вулканогенные толщи в виде «окаменелого магнетизма», «впечатана» шкала времени с делениями через промежутки времени от 0,5 до нескольких десятков миллионов лет и указатели направления на полюс и расстояния до него. Правда, эта шкала во многих местах стерта, частично или полностью, и на ней еще нет цифр, часть указателей сбита, а надписи на некоторых неразборчивы. Однако уже достигнутые результаты в области палеомагнетизма (за каких-нибудь 4 года) позволяют надеяться, что будут сосчитаны все деления палеомагнитной шкалы — на все время, начиная с протерозоя, их придется, вероятно, не более тысячи. Этот пересчет будет существенно облегчен наличием медленного направленного изменения магнитного поля Земли.

Таким образом, можно надеяться, что будущее развитие палеомагнитного метода, вероятно, позволит не только выявлять синхронные в строгом смысле события геологической истории — в ряде случаев с точностью порядка 10 000 лет, но и дать, наконец, настолько же точную палеомагнитную шкалу времени почти для всей геологической истории Земли. Более того, метод позволяет изучать и такие вопросы, как миграция полюсов и континентальный дрейф.

В развитии палеомагнитного метода должны быть заинтересованы следующие геологические науки:

- 1) стратиграфия, 2) геохронология, 3) палеогеография, 4) тектоника.

Намечаются несколько конкретных задач, которые уже в настоящее время могут ставиться перед палеомагнитным методом.

1. Региональная стратиграфическая корреляция осадочных и вулканогенных толщ и их расчленение.

2. Возрастная корреляция геологических образований, территориально весьма удаленных друг от друга; выявление в планетарном масштабе строго синхронных событий геологической истории.

3. Определение геологического возраста различных образований.

4. Создание единой для всей Земли геохронологической палеомагнитной шкалы, точной и охватывающей всю геологическую историю.

5. Изучение миграции полюсов и континентального дрейфа.

6. Решение ряда вопросов, связанных с деформациями пластов, например, установление порядка последовательности (кровли и подошвы) деформированных пластов, выявление характера деформации в диапирах и т. д.

Как показывает приведенный выше материал, постановка этих задач перед палеомагнитным методом не является преждевременной. Решающим здесь является как сам характер изменений магнитного поля Земли в геологическом масштабе времени — изменений кардинальных, закономерных и одновременно охватывавших всю Землю, так и то обстоятельство, что это было установлено именно при изучении естественной остаточной намагниченности горных пород.

Конечно, в процессе решения перечисленных задач палеомагнитным методом неизбежно встретится целый ряд трудностей методического порядка. Некоторое представление о них дает раздел, излагающий вопросы происхождения и стабильности естественной остаточной намагниченности горных пород. Тот факт, что даже немногочисленные работы, проведенные с целью изучения древнего магнитного поля Земли, уже дали существенные

результаты в этой области, показывает, что эти трудности не являются непреодолимыми.

В заключение отметим, что существующая методика определения направления вектора остаточной намагниченности позволяет одновременно, без затраты дополнительного времени, определять величину вектора остаточной намагниченности и магнитную восприимчивость, что позволит использовать возможности и этих магнитных параметров, касающихся в основном, изучения вопросов об источниках, пути и времени сноса.

Глава II

ПАЛЕОМАГНИТНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ В ЗАПАДНОЙ ТУРКМЕНИИ

Палеомагнитные исследования в Западной Туркмении были предприняты специально с целью изучения возможности корреляции и расчленения осадочных толщ палеомагнитным методом. Эти работы были запланированы как часть исследований по выработке методики расчленения красноцветных отложений плиоцена Западной Туркмении и призваны были содействовать решению этой задачи.

Палеомагнитные исследования в Западной Туркмении были начаты в сентябре 1953 г. Их можно разделить на два этапа. Первый этап (1953—1954 гг.) был посвящен выработке методики отбора ориентированных образцов и рациональной программы этого отбора по разрезам, а также методики измерения магнитных свойств и обработки результатов. В ходе этой работы было произведено изучение магнитных свойств литологически различных пород разного возраста, получены некоторые данные о характере изменения вектора естественной остаточной намагниченности по разрезам, природе этих изменений и магнитной стабильности пород. В течение второго этапа (1955—1956 гг.) были подвергнуты подробному изучению красноцветные отложения п-ва Челекена — в тесном контакте с геологическими исследованиями, производившимися Н. Н. Форшем и С. Н. Колядным с целью расчленения этих отложений на основании выделения крупных ритмов осадконакопления. В результате удалось получить данные о магнитном поле в Западной Туркмении в плиоценовую эпоху, а также произвести опытную палеомагнитную корреляцию изученных разрезов плиоценовых отложений.

Ниже подробно излагается методика и результаты палеомагнитных работ в Западной Туркмении. Необходимость детального изложения методики отбора образцов, лабораторных измерений и обработки результатов диктуется отсутствием в настоящее время работ, посвященных методике палеомагнитных исследований, а тем более, методике палеомагнитной корреляции осадочных толщ, так как этот метод до сих пор никем еще не применялся.

§ 1. Геологические объекты исследований

Альпийские горные сооружения, ограничивающие Западно-Туркменскую низменность с севера, северо-востока и востока, хребты Большой Балхан, Малый Балхан и западные отроги Туркмено-Хорасанской горной системы, а также ряд возвышенностей в пределах самой депрессии — хребет Чохрак на полуострове Челекен и расположенные восточнее возвышенности Небит-Даг, Монжуклы и Боя-Даг, представляют собой весьма благоприятные объекты для опытных палеомагнитных работ. Резко расчлененный рельеф, почти полное отсутствие растительности и, как следствие, прекрасная обнаженность, в значительной мере обусловили хорошую геологическую изученность района; все вместе взятое чрезвычайно облегчает производство работ.

В строении рассматриваемого района принимают участие осадочные образования от четвертичных до верхов нижней юры включительно (нижележащие отложения обнажениями не вскрыты и относительно них ничего не известно). Общая мощность этой толщи оценивается в 10 000 м [И. И. Никшич, А. В. Данов и П. М. Васильевский, 1929].

Для изучения были выбраны разрезы северного крыла Большебалханской брахиантиклинали, южного крыла брахиантиклинали Малого Балхана, северных предгорий хр. Кюрендаг и разрезы хр. Чохрак на полуострове Челекен (рис. 6).

В северной части Большого Балхана, в районе Кяризского прохода, северное, крутое крыло громадной асимметричной Большебалханской брахиантиклинали слагают осадочные образования от средней юры до палеогена включительно. Они образуют здесь гряду Коша-Сейра. Вся толща падает на север под углами 35—75°, а палеогеновые слои местами даже опрокинуты. Здесь, снизу вверх, обнажаются [П. М. Васильевский, 1932; И. И. Никшич, А. В. Данов, П. М. Васильевский, 1929].

		Мощность, м
J ₂	1. Зеленовато-серые песчаники с прослоями песчано-глинистых сланцев	100
	2. Черные и серые глинистые и песчано-глинистые сланцы с прослоями песчаника и отложениями сидерита	160
	3. Толща зеленовато-серых глауконитовых песчаников с прослоями серых и зеленоватых глинистых песчаников и сланцев	900
J ₃	4. Песчаники мергелистые, глинистые, серые и зеленовато-серые мягкие и охристые плотные, переходящие в верхней части толщи в плотные кварцевые песчаники. Келловой	150
	5. Известняки плотные, светло-серые, песчанистые, выше переходящие в слитные кремновые известняки	170

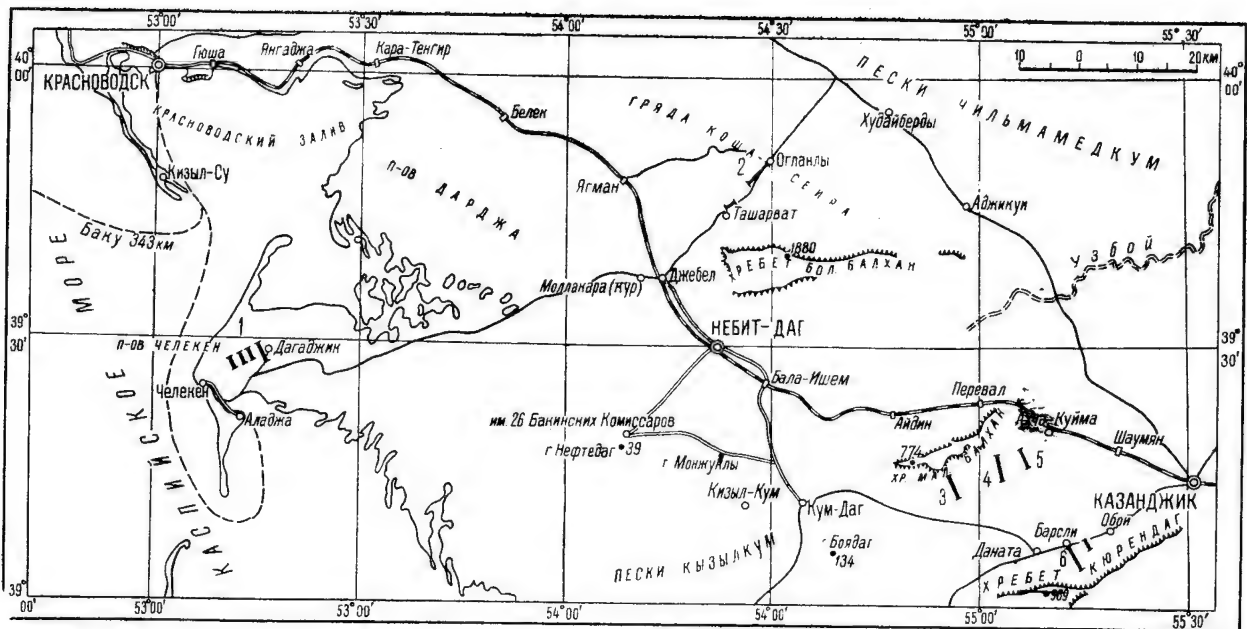


Рис. 6. Обзорная карта палеомагнитных работ в Западной Туркмении:

1 — Чохрак; 2 — Огланлы — Ташарват; 3 — Торонглы; 4 — Чалсу; 5 — Куйджик; 6 — Барсли — Обон.

Cr ₁ pc	6. Трансгрессивно залегающая мощная свита известняков. Свита представляет валанжин — нижний баррем и слагает вместе с 5 первую гряду Коша-Сейры.	400
Cr ₁ b + ap + al	7. Мощная толща зеленых глинистых глауконитово-кварцевых песчаников и алевролитов с прослоями охристых песчаников, черных в нижней части и серых песчаных глин и шаровыми конкрециями (до 3 м в диаметре) плотного серого известковистого песчаника	1000
Cr ₂ cm	8. Зеленовато-серые и рыжеватые глинистые песчаники и мергели	200
	Далее к северу, вторую гряду Коша-Сейры образуют	
Cr ₂ sn + d	9. Белые мергели и светло-серые известняки, иногда песчаные	370
Pg	10. Серия зеленых глин, переслаивающихся в нижней части с глинистыми зелеными и кирпично-красными песчаниками, а выше — с мергелистыми трепеловидными сланцами. Верхний палеоцен — олигоцен	400

На Южном склоне хребта Малый Балхан глубокими оврагами и каньонообразными ущельями вскрываются верхнемеловые и третичные отложения, слагающие здесь южное крыло антиклинали Малого Балхана. Вся толща падает на ЮЮВ 130 — 170° под углами 20—45°. Здесь, начиная снизу, обнажаются последовательно [В. В. Александров и И. И. Никшич, 1930].

Мощность, м

Cr ₂ cm	1. Мергели глинистые, серые и черные с прослоями зеленовато-серого песчаника	480
Cr ₂ t + sn + d	2. Мергели светло-зеленые, белые и красно-бурые	500
	3. Толстослойный белый мергелистый мел с тонкими прослойками зеленых и красных глин	200
	4. Мергели зеленовато-серые	80
Pg ₁₊₂	5. Мергели глинистые светло-серые	120
	6. Глины коричневые и кирпично-красные; переслаиваются с глинами оливково-зелеными и светло-зелеными, мергелистыми	150
Pg ₃	7. Глины зеленые с прослоями светло-зеленого мергеля. Нижний олигоцен	300

На различные горизонты от 3 до 7 со стратиграфическим и угловым несогласием ложатся породы неогена.

N ₂ k	8. Переслаивание глин красно-бурых, шоколадных и зеленоватых с песчаниками и алевролитами серыми, желтыми и голубовато-зелеными. В основании — конгломерат 2—6 м мощности	60
	9. Песчаники серые и желтовато-серые, косослойные, с прослоями конгломератов и изредка коричневых алевролитов и глин и катунами коричневых глин	300
N ₂ ak	10. Глины коричневые и розовато-коричневые, переслаиваются в нижней части с песчаниками желтовато-серыми, а в верхней — с зеленовато-серыми глинами и зеленовато-желтыми алевролитами	360

Плиоценовые отложения, развитые в северных предгорьях Кюрендага, слагают там северное, пологое крыло Данатинской брахиантиклинали и падают на СЗ $330-345^\circ$ под углами от 25 до 35° . Каньонообразным неглубоким оврагом Барсли (в 5 км восточнее аула Даната), по дну которого течет ручей, здесь вскрываются последовательно [А. Д. Нацкий, 1915].

	Мощность, м
N _{2ak} 1. Плотные белые ракушники и белые трепеловидные мягкие тонкослойные сланцы. Несогласно перекрывая верхнемеловые глинистые отложения, слагают вершину резко выделяющейся гряды высотой до 200 м	15
N _{2ak} + ap 2. Мощная толща тонкослойных мягких коричневых и розоватых, иногда зеленых, алевритистых глин и алевритов. На местности выделяются характерной розоватой корой выветривания	600
Над этими отложениями залегает континентальная толща, условно относимая к апшерону.	
N _{2ap} (?) 3. Переслаивание зеленовато-серых и розоватых рыхлых мелких галечников и грубых суглинков с суглинками, алевритами и песками	300

В центральной части полуострова Челекен обнажаются отложения красноцветной свиты, акчагыльского, апшеронского и бакинского ярусов. Красноцветные отложения слагают хребет Чохрак, образуя сводовые и присводовые части пологой брахиантиклинальной Челекенской складки, вытянутой в ВСВ—ЗЮЗ направлении. Крылья складки и периклинальные ее окончания сложены породами акчагыльского, апшеронского и бакинского ярусов. Складка сильно перебита сбросами амплитудой до нескольких сот метров.

Здесь, снизу вверх, обнажаются [В. Н. Вебер и К. П. Калицкий, 1911].

	Мощность, м
N _{2k} 1. Чередование серых и зеленоватых песков с кирпично-красными, коричневыми, коричнево-серыми и желтыми, а местами зелеными сильно известковистыми глинами и серыми и коричневыми алевритами	570
N _{2ak} 2. Светло-серые слоистые известковистые глины с прослоями немзового чепла	100
N _{2ap} 3. Плотные мергели с простоями песка и черной глины	200
4. Черные и красноватые глины	170
5. Красноватые глинистые мергели	16
Q _{1b} 6. Чередование глинистых красноватых и серых глин и мергелей с серыми песками	290

Все эти разрезы были пройдены с отбором ориентированных образцов по определенной программе, которая изложена ниже. Кроме того, для исследований были отобраны образцы среднеюр-

ских отложений южного крыла Большебалханской антиклинали, обнажающихся у колодца Ташарват, а также образцы песчано-глинистых отложений сеномана и турона северного крыла Данагинской антиклинали (Барсли). Образцы красноцветных отложений полуострова Челекен отбирались для нас также и С. Н. Колядным. Другие отложения нами еще не изучались, поэтому их описания здесь не приводятся.

Полевые работы проводились в течение четырех сезонов: с 30 сентября по 27 ноября 1953 г., с 24 сентября по 27 октября 1954 г., с 8 февраля по 11 мая 1955 г. и с 24 марта по 21 апреля 1956 г. Всего отобрано 2505 ориентированных образцов. Кроме того 93 образца отобраны С. Н. Колядным. Из них 23 представляли собой керны крестовинной скважины, расположенной в центральной части Челекенской складки и пробуренной с целью наращивания книзу разреза красноцветной свиты.

§ 2. Отбор ориентированных образцов

Программа отбора ориентированных образцов определялась задачами выяснения характера изменения вектора естественной остаточной намагниченности по разрезу и степени его постоянства по простиранию. Необходимо было также выяснить зависимость этих свойств от литологии пород.

С целью получения материалов для решения этих задач была проведена следующая работа. Отложения северного крыла Большебалханской антиклинали были пройдены с отбором ориентированных образцов однократно в районе Кяризского прохода. Кроме того, палеогеновые отложения были пройдены здесь еще по двум разрезам (неполным) — в 1 км и в 2 км западнее основного, а среднеюрские (часть их) — по южному крылу антиклинали — у колодца Ташарват.

Отложения южного склона Малого Балхана были пройдены по трем разрезам. По ущелью Торонглы пройдена самая верхняя часть отложений верхнего мела и залегающие здесь прямо на них отложения красноцветной свиты и акчагыла. По оврагу Чалсу пройдены отложения сеномана, турона, сенона, датского яруса, нижняя часть отложений палеогена (верхняя часть их срезана красноцветными осадками), отложения красноцветной свиты и акчагыльские отложения. Палеогеновые и красноцветные отложения были пройдены также в 6 км восточнее Чалсу, там где первые сохранились наиболее полно.

Верхняя часть сеноманских образований, туронские, акчагыльские и надакчагыльские отложения северных предгорий Кюрендага были пройдены по оврагу Барсли. Кроме того, акчагыльские и надакчагыльские отложения повторно были пройдены в 4 км восточнее оврага Барсли.

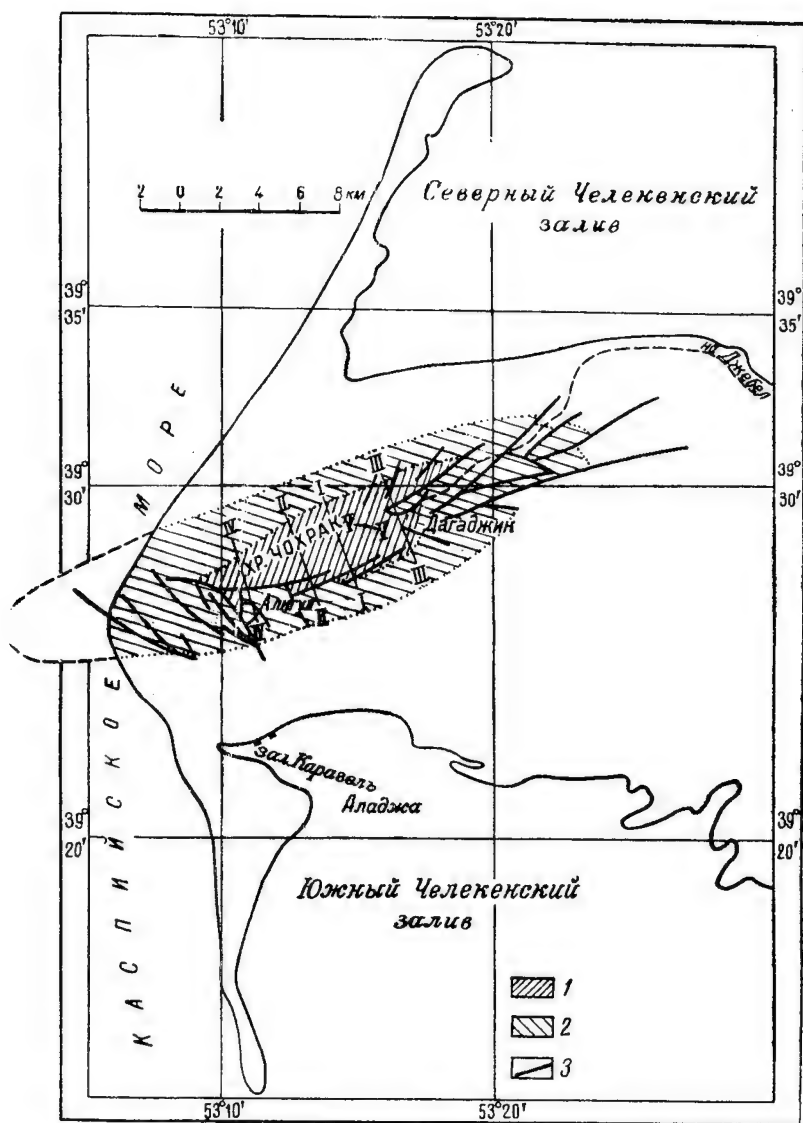


Рис. 7. Обзорная карта Челекена:

1 — красноцветная свита; 2 — агчагыл — апшерон — бакинский ярус; 3 — разрывные смещения; I—I, II—II, III—III, IV—IV, V—V — местоположения изученных разрезов.

Ориентированные образцы отложений красноцветной свиты полуострова Челекен были отобраны при четырех пересечениях хр. Чохрак на расстояниях 2—4 км друг от друга (I—I; II—II; III—III и IV—IV на рис. 7). При одном из этих пересечений были захвачены также отложения акчагыльского, апшеронского и бакинского ярусов. По профилю V—V середина обнажающейся части красноцветной свиты была пройдена дополнительно.

Материал для суждения о степени устойчивости вектора естественной остаточной намагниченности по простиранию должен был дать сопоставление результатов по параллельным разрезам — как в пределах одной структуры, так и более удаленных друг от друга. Кроме того, были проведены специальные работы в этом направлении: на Малом Балхана, между Чалсу и самым восточным из разрезов (Куйджик) были прослежены на протяжении 6 км три прослоя — один в палеогене и два в нижней части красноцветной свиты. Ходами по простиранию трех слоев в середине обнажающейся части красноцветной свиты Челекена были соединены также профили II—II и IV—IV.

Принцип отбора образцов по разрезу заключался в следующем. Через определенные интервалы по мощности (величина которых указана ниже) выбирался прослой, удобный для взятия образцов. Из этого прослоя отбирались два или три ориентированных образца и иногда образец на петрографические исследования. Образцы отбирались с тем расчетом, чтобы они представляли слои или серии слоев, выделенные по литологическому принципу. В дальнейшем после получения результатов, касающихся магнитной стабильности тех или иных пород, главное внимание уделялось породам с большей стабильностью.

Интервалы истинной мощности, через которые брались ориентированные образцы, для разных отложений были разными. Для палеогеновых отложений Большого Балхана эти интервалы составляли 5—10 м, для меловых, верхнеюрских, верхней части среднеюрских отложений Большого Балхана, акчагыльских, красноцветных и палеогеновых отложений Малого Балхана — 10—20 м, надкачагыльских и акчагыльских отложений Кюрендага и нижней части среднеюрских отложений Большого Балхана 20—30 м. Верхнемеловые отложения Малого Балхана и Кюрендага изучены менее подробно: здесь средний интервал между образцами составлял 100 м.

При пересечениях хр. Чохрак на полуострове Челекен по профилям, проходящим через отложения красноцветной свиты, образцы отбирались через каждые 3—12 м истинной мощности. Акчагыльские и апшеронские отложения были пройдены здесь с отбором образцов через 20 м, бакинские — через 3—15 м.

Распределение отобранных ориентированных образцов по разрезам показано в табл. 14.

Таблица 14

Распределение ориентированных образцов по разрезам осадочных образований Западной Туркмении

Возраст		Челекен		Б. Балхан		М. Балхан		Кюрендаг	
		Мощность, м	Число ориентированных образцов	Мощность, м	Число ориентированных образцов	Мощность, м	Число ориентированных образцов	Мощность, м	Число ориентированных образцов
Q	Бакинский ярус	290	96						
N ₂	Ашперонский ярус	386	44					600	62
	Акчагыльский ярус	400	12			360	153	300	36
	Красноцветная свита	570	822			360	244		
Pg	Палеоген			400	120	570	93		
Cg	Верхний мел			570	87	1260	44	700	13
	Нижний мел (кроме неокома)			1000	187				
Cg-J	Неоком — оксфорд			570	82				
	Бельювей, доггер			1310	184				

Отбор образцов по простиранию слоев производился следующим образом. Через каждые 100 м на Челекене и 200 м на Малом Балхане строго из одного и того же прослоя отбиралась пара ориентированных образцов. Так было прослежено 3 прослоя на Челекене и 3 на Малом Балхане. При этом было отобрано 92 ориентированных образца из палеогена и 220 из красноцветной свиты.

Для измерения вектора естественной остаточной намагниченности отбирались образцы кубической формы, ориентированные определенным образом, а именно — своей верхней и нижней гранями параллельно плоскости напластования, а ребрами — по нормали к этой плоскости и по линиям простирания и падения. На задней грани образца наносился знак, как показано на рис. 8. Объем ориентированных образцов был принят в 91 см³ (4,5 × 4,5 × 4,5 см).

Все это обеспечило: 1) простое и надежное восстановление первоначального (в момент образования осадка) положения об-

разца, 2) облегчение измерений магнитных свойств по трем взаимно-перпендикулярным направлениям, 3) сведение поправок за первоначальное положение образца к одной аддитивной поправке за азимут; облегчение вычисления магнитных параметров, которые принято относить к единице объема, 4) унификацию всех процессов обработки, облегчение транспортировки и хранения.

Мы считаем, что достигнутые выгоды оправдывают затраченный дополнительный труд: стандартизация и облегчение всех процессов обработки, магнитных измерений и вычисления магнитных параметров и вытекающая отсюда значительная экономия времени

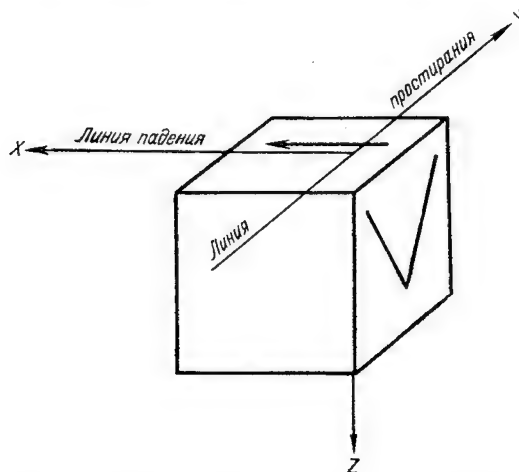


Рис. 8. Ориентировка образцов для палеомагнитных исследований.

с большим избытком перекрывают время, затраченное на изготовление кубиков одинакового размера.

Кратко остановимся на технике взятия ориентированного образца и его обработки.

Применялись следующие инструменты и оборудование: 1) горный компас, 2) геологические молотки, 3) кайло, 4) зубила, 5) ножи складные хорошей стали с лезвием 70 мм длины, 6) полотна по железу для механических ножовок $40 \times 25 \times 1,2$ мм со специально изготовленными ручками к ним, а также ножовки, заправленные отрезками полотна с крупным зубом (для ленточных пил), 7) бруски наждачные $200 \times 40 \times 20$ мм, 8) точило настольное с ручным приводом и наждачные круги 100×12 и 100×1 к нему, 9) линейки 200 мм, 10) кисточки мягкие, 11) клей силикатный, очищенный, 12) ящики с ячейками для хранения и транспортировки образцов.

В первые же дни полевых работ была выработана последовательность операций при взятии ориентированных образцов и при их обработке. Эта последовательность в дальнейшем уже не изменялась и, на наш взгляд, является наиболее рациональной. Ниже она приводится.

1. В разрезе на интересующем нас участке выбрать прослой с хорошо выраженной ровной поверхностью напластования. Выветрелую породу удалить.

2. Освободить поверхность напластования (кровлю прослая) от вышележащей породы, подготовив площадку не менее 10×10 см. Если это невозможно в силу трещиноватости или скорлуповатости породы (таких прослоев следует по возможности избегать), то следует подготовить несколько площадок меньшего размера.

3. Ножом или карандашом, пользуясь горным компасом, нанести на подготовленной площадке линии простирания и падения со стрелкой в сторону падения и записать азимут и угол падения. Строго параллельно линии падения нанести еще несколько линий со стрелками.

4. Осторожно отделить — с помощью ножа или зубила, в зависимости от твердости породы — от пласта штуф не менее 5 см толщиной с подготовленной поверхностью, предварительно подкопав его со всех сторон. Если порода очень рыхлая, отделять штуф до окончания обработки не следует. В остальных же случаях дальнейшую обработку удобно производить на плоском камне или специальной доске.

5. Выпилить из штуфа два или три кубика, ориентированных как показано на рис. 8. Для этого сделать два распила, строго параллельных прочерченным линиям падения или простирания (как удобнее) и перпендикулярных приготовленной поверхности, на расстоянии 47—48 мм друг от друга. Полученный брусок распилить поперек столько раз, сколько нужно, чтобы получить требуемое число кубиков. Нижнюю, излишнюю часть удалить ножом или спилить. Каждый кубик должен сохранить в виде своей верхней грани первоначально приготовленную поверхность со стрелкой, указывающей падение. Затем, подравняв ножом и очистив ножом или бруском грани от железных частиц, которые могли остаться, поставить потом четкий знак на задней грани образца, как показано на рис. 8. В ряде случаев можно не распиливать штуф полностью, а лишь надпилить его со всех сторон на глубину 5—10 мм, а затем, вставляя в надпилы нож, расколоть легкими ударами молотка по ножу. Очень мягкие глинистые породы можно просто резать ножом. Когда порода трещиновата, приходится, конечно, изготавливать каждый кубик из отдельного куска. Твердые породы обрабатывались ударами молотка по зубилу или ножу.

6. Приклеить отвалившиеся при обработке кусочки в их первоначальном положении. Затем на одну из граней кубика, лучше всего на нижнюю, приклеить этикетку. Если порода плохо сцементирована, кубик следует проклеить со всех сторон для его укрепления. Для этого нанести кисточкой не густо клей на все грани и, когда он впитается, (но не давая ему засохнуть) повторить эту операцию еще 1—2 раза. Когда образец просохнет с поверхности, приклеить к нему этикетку и уложить его в шламовый мешочек. Если образец проклеивается плохо или при высыхании растрескивается, нужно обклеить его со всех сторон несколькими слоями бумаги.

Обработка образцов полностью производилась тут же, на обнажении, что позволяло в случае порчи образца сразу взять новый.

Вся документация велась в полевом журнале вместе с описанием разреза. Для каждого образца в журнале указывался слой и положение образца в нем (в метрах от кровли, подошвы или предыдущего образца). На этикетке, кроме обычных данных, указывалась ориентировка образца — азимут и угол падения. Заполнялись также копии этикеток, которые хранились отдельно, в виде сброшюрованных книжечек. По разрезам составлялись литологические колонки, на которых указывались номера образцов и их положение в разрезе. На каждый образец-кубик в поле же составлялась карточка, где были указаны: номер образца, какая порода, ее возраст, элементы залегания и способ обработки. Впоследствии в эту же карточку вносились данные измерений магнитных свойств (см. прилож. 1).

Описание разрезов велось с целью контроля и предохранения от ошибок в определении возраста пород, из которых отбирались образцы. Когда работа по отбору образцов проводилась в контакте с геологической партией (на Челекене) самостоятельного описания разреза не велось, ибо в этом случае отбор образцов производился одновременно с послойным описанием разреза, которое производилось Н. Н. Форшем и С. Н. Колядным. Однако и в этом случае велся самостоятельный журнал, где отмечался номер слоя, из которого взят образец, положение образца в нем, а также, для контроля, описывалась порода. Мы считаем, что все это обеспечило точную привязку образцов к разрезам.

Изложенная техника взятия ориентированных образцов была способна обеспечить для подавляющего большинства этих образцов выполнение следующих условий.

1) размер ребра образца-кубика — от 44 до 47 мм. Объем кубика — от 89 до 96 см³, 2) грани кубика взаимно-перпендикулярны с точностью $\pm 1^\circ$, 3) точность ориентировки граней относительно элементов залегания $\pm 1^\circ$.

Эти условия вполне достаточны для наших целей и были выполнены без особого труда. Исключение составляли крепкие песчаники и известняки, трудно поддающиеся обработке до вполне правильной формы. В таких случаях приходилось ограничиваться наличием двух-трех хороших, взаимно-перпендикулярных граней, из которых одна или две были естественными поверхностями напластования, а одна приготавливалась искусственно. Остальные грани лишь грубо намечались. Наличие двух взаимно-перпендикулярных граней, определенным образом ориентированных, вообще говоря, вполне достаточно для точного восстановления первоначального положения образца, а на некоторые неудобства хранения, транспортировки и лабораторных измерений приходилось идти, чтобы не затрачивать много времени на обработку таких образцов. Эта обработка, кстати, требует многих и довольно сильных ударов, и, несмотря на устойчивость естественной остаточной намагниченности к ним, подвергать образцы такой обработке не следует.

Образцы в поле хранились в ящиках с ячейками для каждого образца, а достаточно прочные, не склеенные — просто в пламовых мешочках.

Перед отправкой в Ленинград вся коллекция каждый раз пересматривалась, образцы, на которых появились трещины, заново проклеивались. Образцы были доставлены в Ленинград по железной дороге (пассажирской скоростью), упакованные в ящики с ячейками — по 150—300 образцов в каждом. Это обеспечило полную сохранность подавляющего большинства ориентированных образцов. Все же 26 образцов были разрушены при перевозке. Эти образцы представляли собой тонкозернистые пески с сильной примесью алевритистых и глинистых частиц. Такие пески очень плохо пропитывались силикатным клеем, и при перевозке образцы их часто рассыпались. Однако подобные же образцы, но сплошь заклеенные несколькими слоями бумаги, сохранились.

В заключение несколько слов о производительности труда при полевых работах. Число образцов, отобранных за рабочий день, зависит от успешности нахождения пригодного для взятия образца прослоя, твердости породы, трещиноватости, скорлуповатости, характера излома, слоистости и сланцеватости и влажности породы, не говоря уже о качестве инструментов.

Бригада из трех человек за восьмичасовой рабочий день может отобрать и полностью обработать, в зависимости от вышеуказанных факторов, от 8 до 30 ориентированных образцов — вместе с описанием разреза и сбором образцов для анализов.

Наиболее легко отбирались и обрабатывались третичные и четвертичные глины, алевролиты, алевриты, суглинки и большинство более древних глин (25—30 образцов в день). Хуже всего

обрабатывались некоторые скорлуповатые и сланцеватые глины, трещиноватые и в то же время косослоистые песчаники и известняки с раковистым изломом (8—12 образцов в день).

§ 3. Лабораторные измерения и их обработка

Приборы, методика измерения и вычисления магнитных характеристик

При палеомагнитных исследованиях для измерения величины и направления естественной остаточной намагниченности осадочных пород применяются два типа приборов — астатические магнитометры и так называемые «динамомагнитометры». Приборы обоих типов, применяющиеся за рубежом, обычно позволяют определять достаточно точно величину и направление естественной остаточной намагниченности, если эта величина превышает $0,5 \cdot 10^{-6}$ CGSM. Некоторые уникальные установки позволяют измерять величины, еще в 1000 раз меньшие [Блекет (Blackett), 1952].

Общий принцип действия динамомагнитометров следующий. Образец вращается с постоянной скоростью над катушкой с большим числом витков; индуцируемое в ней переменное напряжение, после усиления, измеряется по интенсивности и фазе; таким образом определяется величина и направление вектора естественной остаточной намагниченности. Основные достоинства таких приборов: высокая чувствительность, малое влияние всякого рода помех, быстрота измерений. Астатические магнитометры имеют более простое устройство и некоторые из них превосходят по точности динамомагнитометры, однако они значительно более подвержены влиянию механических и электромагнитных помех, что заставляет принимать специальные меры для защиты их от этих помех. Принцип действия астатических магнитометров изложен ниже.

В Советском Союзе в настоящее время серийно выпускается только один тип магнитометров для измерения естественной остаточной намагниченности и магнитной восприимчивости горных пород: это — астатические магнитометры системы С. Ш. Долгинова, выпускаемые заводом «Геофизических приборов и аппаратуры». Магнитометры Долгинова позволяют измерять величины вектора естественной остаточной намагниченности не менее $5 \cdot 10^{-6}$ CGSM с точностью 5—7%. [С. Ш. Долгинов, М. Л. Озерская, 1951]. Что же касается определения направления вектора I_n , то эти приборы, как показали исследования, проведенные в Институте Физики Земли Академии Наук СССР (Г. Н. Петрова, устное сообщение), допускают систематические, трудно устранимые погрешности. Учитывая это обстоятельство, а также и малую чувствительность магнитометров С. Ш. Долги-

нова, следует считать, что эти приборы без их радикального усовершенствования не смогут найти широкого применения при палеомагнитных исследованиях.

Разработка конструкций магнитометров, специально предназначенных для палеомагнитных исследований, в настоящее время ведется в Институте Физики Земли Академии Наук (г. Москва) и в Физическом Институте Ленинградского Университета. Одна из этих конструкций — динамомагнитометр С. С. Пионтковского — уже описана в литературе [С. С. Пионтковский, 1956]. Кроме того, некоторые научно-исследовательские институты, занимающиеся изучением магнитных свойств горных пород или других слабомагнитных материалов, имеют астатические магнитометры в виде лабораторных установок, в ряде случаев пригодных также и для палеомагнитных измерений.

Измерения величины и направления вектора естественной остаточной намагниченности, а также и магнитной восприимчивости производились нами главным образом на астатическом магнитометре конструкции Б. М. Яновского и Е. Т. Чернышева [1935], установленном в лаборатории Кавголовской опытно-методической геофизической станции Всесоюзного научно-исследовательского института разведочной геофизики, расположенной в 28 км севернее г. Ленинграда.

Принципиальная схема его устройства показана на рис. 9.

Основные характеристики прибора: магнитный момент магнитов системы $M = 100$ CGSM; расстояние между магнитами $L = 40$ см; расстояние от центра образца до нижнего магнита системы $r = 8 - 16$ см; диаметр колец Гельмгольца $d = 2$ м; намагничивающее поле $H = 0,5$ эрст; цена деления прибора $\varepsilon = 0,14$ γ/мм шкалы ($\gamma = 10^{-5}$ эрст).

Принцип действия прибора: при внесении образца с восприимчивостью κ и объемом v в намагничивающее поле H в образце индуцируется магнитный момент $m = \kappa H v$. Если у образца имеется естественная остаточная намагниченность I_n , то, учитывая намагничивающее влияние земного магнитного поля, общий магнитный момент образца будет

$$m = [\kappa (H + H_g) + I_n] v. \quad (6)$$

Помещение образца с моментом m близ нижнего магнита магнитной системы вызовет отклонение этой системы, которое регистрируется с помощью зеркала $З$ и зрительной трубы со шкалой $Б$. Это отклонение будет пропорционально составляющей магнитного момента m_{x_0} по горизонтальной оси x_0 , соединяющей центры колец Гельмгольца. Прибор установлен так, что ось x_0 перпендикулярна магнитному меридиану. Земное магнитное поле в этом случае не влияет на составляющую m_{x_0} , и она может быть выражена

$$m_{x_0} = (\kappa_{x_0} H + I_{nx_0}) v, \quad (7)$$

где κ_{x_0} — значение магнитной восприимчивости вдоль оси x_0 ,
 I_{nx_0} — составляющая естественной остаточной намагниченности по этой оси.

При помещении образца каким-либо выбранным в нем направлением по оси x_0 прибора и против нее, магнитные моменты, действующие на систему будут

$$m_x = (\kappa_x H + I_{nx}) v, \quad (8)$$

$$m_{-x} = (\kappa_x H - I_{nx}) v.$$

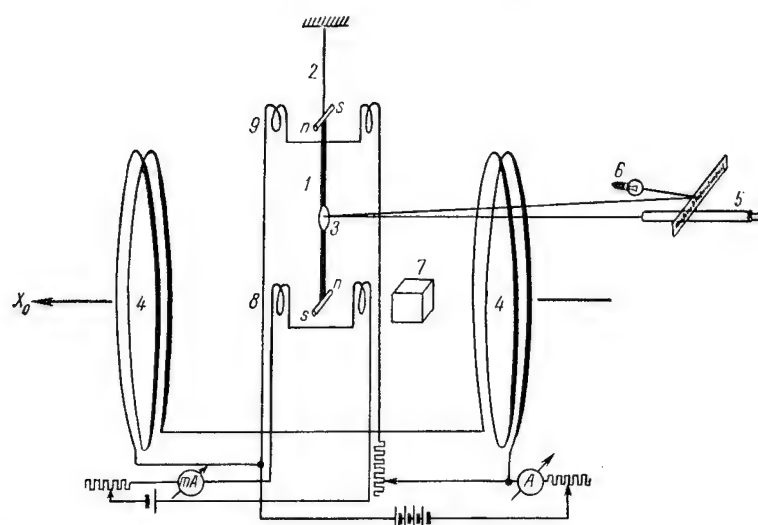


Рис. 9. Схема астатического магнитометра Кавголовской опытно-методической геофизической станции ВИРГа:

1 — астатическая система, состоящая из двух магнитов с одинаковыми, но противоположно направленными магнитными моментами. Магниты жестко скреплены между собой и подвешены на упругой стальной нити; 2 — нить подвеса; 3 — зеркальце; 4 — кольца Гельмгольца, создающие однородное намагничивающее поле; 5 — оптическая система; 6 — осветительная лампочка; 7 — образец; 8 и 9 — катушки для определения цены деления и компенсации намагничивающего поля.

Если при этом получены по шкале отсчеты n_x и n_{-x} , а до внесения образца отсчет был n_0 , то величина $n_x + n_{-x} - 2n_0$ будет пропорциональна восприимчивости κ_x а $n_x - n_{-x}$ — составляющей вектора естественной остаточной намагниченности I_{nx} .

Измерение магнитных свойств ориентированных образцов производилось по следующей схеме. Образец помещался на правую шину прибора, справа от магнитной системы, против нижнего магнита системы последовательно в шести положениях: осью x образца по оси x_0 прибора и осью x против оси x_0 , затем осью y по оси x_0 и против оси x_0 и осью z по x_0 и против x_0 (см. рис. 8 и 9).

Аналогичные операции проделывались и слева от магнитной системы, но в обратном порядке, для исключения влияний сползания нуль-пункта (n_0) на составляющие I_n .

Отсчет нуль-пункта брался до измерений, при переносе образца на другую шину и после измерений. Сползание нуль-пункта разбрасывалось между отсчетами линейно.

Затем вычислялись полусуммы n_+ и полуразности n_- отклонений на каждой оси

$$n_+ = \frac{(n_x - n_0) + (n_{-x} - n_0)}{2}; \quad n_- = \frac{n_x - n_{-x}}{2}. \quad (9)$$

Значения κ_i и составляющие I_{ni} по осям вычислялись по формулам:

$$\kappa_i = \frac{\varepsilon R^3 \cdot 10^{-5} (n_+)_i}{2Hv}; \quad I_{ni} = \frac{\varepsilon R^3 \cdot 10^{-5} (n_-)_i}{2v}. \quad (10)$$

($i = x, y, z$)

Магнитная восприимчивость и величина естественной остаточной намагниченности каждого образца вычислялись по формулам

$$\kappa = \frac{\kappa_x + \kappa_y + \kappa_z}{3}; \quad I_n = \sqrt{I_{nx}^2 + I_{ny}^2 + I_{nz}^2}. \quad (11)$$

В случае, если магнитные свойства образца определялись несколько раз (n), восприимчивость образца вычислялась как средняя арифметическая из этих измерений, а величина естественной остаточной намагниченности — путем суммирования составляющих по соответствующим осям, как средняя геометрическая

$$I_n = \frac{\sqrt{X^2 + Y^2 + Z^2}}{n}, \quad (12)$$

где

$$X = \sum_{i=1}^n (I_{nx})_i, \quad Y = \sum_{i=1}^n (I_{ny})_i, \quad Z = \sum_{i=1}^n (I_{nz})_i.$$

Направление вектора естественной остаточной намагниченности было охарактеризовано двумя углами: «склонением» — углом между проекцией I_n на плоскость напластования и меридианом и «наклонением» — углом между I_n и плоскостью напластования. «Склонением» и «наклонением» эти углы были названы по той причине, что если вектор наблюдаемой естественной остаточной намагниченности действительно совпадает по направлению с вектором магнитного поля Земли в эпоху образования осадка, то эти углы и будут равны магнитному склонению D и магнитному наклонению J в данной точке в ту эпоху.

Склонение D и наклонение J вычислялись по формулам:

$$D' = \text{Arc tg } \frac{Y}{X}; \quad J = \text{arc tg } \frac{Z}{\sqrt{X^2 + Y^2}}. \quad (13)$$

В значения склонения вводилась поправка за азимут линии падения пласта (оси x образца). $D + D' + Az$.

Задачей магнитометрических измерений было получение возможно более точных магнитных характеристик — в особенности, направления I_n — определенных прослоев, точек разрезов изучаемой толщи осадков.

С этой целью, ориентированные кубики, как указывалось выше, всегда отбирались по два или по три из каждой точки разреза. Эти кубики вырезались обычно из одного и того же куска породы — штуфа и во всяком случае не далее, чем в двух метрах друг от друга по простиранию слоя.

Магнитные свойства, в том числе и направление естественной остаточной намагниченности таких кубиков, в подавляющем большинстве случаев оказывались весьма близкими.

Таким образом, магнитометрические данные, характеризующие определенные точки разрезов, были основаны не только на двукратных измерениях величин κ и составляющих I_n (на правой и левойшинах прибора) и повторных определениях этих величин для одного и того же кубика, но и на подобных же измерениях, выполненных для других кубиков, взятых в тех же точках разреза.

Для повышения точности определения направления I_n , что имело особенное значение для величин, находящихся на пределе точности измерений, был использован следующий прием. После того, как для всех образцов, взятых из одной и той же точки разреза, были определены κ и составляющие I_n по осям, эти образцы ставились попарно на правую и левую шины прибора одновременно. Последовательные измерения во всех двенадцати положениях (при выключенном намагничивающем поле) позволили определить для каждой пары суммы составляющих I_n по осям x , y , z .

Значения магнитной восприимчивости, естественной остаточной намагниченности, склонения и наклонения для точек разреза вычислялись по формулам:

$$\kappa_{cp} = \frac{1}{m} \sum_{k=1}^m \kappa_k;$$

$$I_{n_{cp}} = \frac{1}{\sum_{k=1}^m n_k} \sqrt{\left(\sum_{k=1}^m X_k\right)^2 + \left(\sum_{k=1}^m Y_k\right)^2 + \left(\sum_{k=1}^m Z_k\right)^2}; \quad (14)$$

$$D' = \text{Arc tg} \frac{\sum_{k=1}^m Y_k}{\sum_{k=1}^m X_k}; \quad J = \text{arc tg} \frac{\sum_{k=1}^m Z_k}{\sqrt{\left(\sum_{k=1}^m X_k\right)^2 + \left(\sum_{k=1}^m Y_k\right)^2}}.$$

Схема вычисления κ , I_n , I_n/κ , D и J вместе с соответствующим примером, дана в прилож. 3.

*Оценка точности магнитометрических измерений
и достоверности их результатов*

Точность измерения величины и направления I_n , а также значения κ на аstaticеском магнитометре можно оценить по величине средней квадратичной погрешности в определении приращений магнитного поля, регистрируемых магнитометром при внесении и поворотах образца. Для магнитометра Кавголовской опытно-методической станции эта погрешность, вычисленная по материалам повторных измерений естественной остаточной намагниченности, составляет 0,04 (при $\Delta H \leq 0,5\gamma$). Для образцов объемом в 91 см^3 при расстоянии от нижнего магнита системы $r = 8 \text{ см}$, это позволило на каждой шине прибора измерять составляющие I_n по осям с погрешностью $\pm 1,0 \cdot 10^{-6} \text{ CGSM}$.

Точность определения величин κ и I_n для индивидуального образца (при однократном измерении на обеих шинах прибора) характеризуется величинами средних квадратичных погрешностей, равными $2,5 \cdot 10^{-6} \text{ CGSM}$ и $1,6 \cdot 10^{-6} \text{ CGSM}$ соответственно. Эти погрешности были вычислены по материалам всех повторных измерений κ и I_n . Такая точность в определении скалярных магнитных характеристик представляется для наших целей вполне достаточной.

Что же касается направления естественной остаточной намагниченности, то очевидно, что точность его определения будет в громадной степени зависеть от величины I_n . Действительно, если составляющие I_n по осям станут сравнимы с погрешностью в их измерении, то определение направления I_n по данным одного измерения будет невозможным. В нашем случае, при $\Delta I_n = \pm 1,0 \cdot 10^{-6} \text{ CGSM}$, эта предельная величина I_n будет порядка $2 - 3 \cdot 10^{-6} \text{ CGSM}$.

Оценка точности определения направления естественной остаточной намагниченности производилась по методу Фишера (Fisher) [1953]. По Фишеру, закону случайных ошибок при определении направления какого-либо вектора соответствует распределение вида $C \cdot e^{h\theta}$, где κ — мера точности, а θ — угол между направлением вектора, найденным при измерении и истинным его направлением.

Пусть имеется N определений направления вектора и определено его среднее направление путем геометрического сложения нормализованных (приведенных к единице) векторов, полученных в результате измерений, причем R геометрическая сумма этих векторов. Тогда, как показал Фишер, вероятность p того,

что угол θ превосходит некоторую величину α может быть выражена как

$$p = \left(\frac{N-R}{N-R \cos \alpha} \right)^{N-1}.$$

Отсюда получаем формулу для определения α

$$1 - \cos \alpha = \frac{N-R}{R} \left[\left(\frac{1}{p} \right)^{\frac{1}{N-1}} - 1 \right]. \quad (15)$$

Таким образом, 2α это — центральный угол телесного угла, внутри которого лежит истинное направление измеряемого вектора с вероятностью $1 - p$. Этому телесному углу на единичной сфере, описанной вокруг начала вектора, соответствует круг радиуса α , названный Фишером кругом доверия.

Формула (15) пригодна и для оценки погрешности в определении среднего направления для векторов различной длины: нормализация придает всем векторам равный вес. В том же случае, когда имеются измерения одного и того же вектора, нормализацию можно и не производить.

Так, если имеется m измерений вектора \mathbf{I}_n , и I_{nk} — значения модуля, полученные в результате измерений, а S — модуль геометрической суммы соответствующих векторов, то

$$1 - \cos \alpha = \frac{\sum_{k=1}^m (I_n)_k - S}{S} \left[\left(\frac{1}{p} \right)^{\frac{1}{m-1}} - 1 \right]. \quad (16)$$

При оценке точности определения направления вектора естественной остаточной намагниченности были использованы данные, относящиеся к таким точкам разреза, для которых число измерений направления \mathbf{I}_n было не менее 8. Таких точек оказалось 94. Значения составляющих \mathbf{I}_n по осям, полученные для каждого образца, взятого в рассматриваемой точке разреза, сводились в таблицы (примеры см. стр. 89). По этим данным вычислялись

$\sum_{k=1}^m (I_n)_k - S$, а затем, по формуле (16) радиусы кругов доверия α .

При вычислении α вероятность p принималась равной $1/3$ (в этом случае α имеет смысл средней квадратичной погрешности).

Величины α представляют собой, следовательно, средние квадратичные погрешности в определении среднего направления для точек разреза с числом определений, не меньшим 8. Обычно же число определений составляло 6: по два определения (на правой и левой шине прибора) для каждого образца, дополненному,

при наличии только двух образцов, двумя измерениями суммы векторов. Вычисление же α при $m < 8$ не будет правомерным из-за малого числа измерений.

Для того, чтобы оценить погрешность в определении направления I_n в точках разреза с числом измерений, меньшим 8, была найдена зависимость между α и величиной I_n . Значения α , полученные для точек разреза с $m \geq 8$, были пересчитаны для $m = 6$ путем подстановки $m = 6$ в показатель степени при $1/p$. Зависимость α_6 от I_n находилась графически. Она представлена на рис. 10.

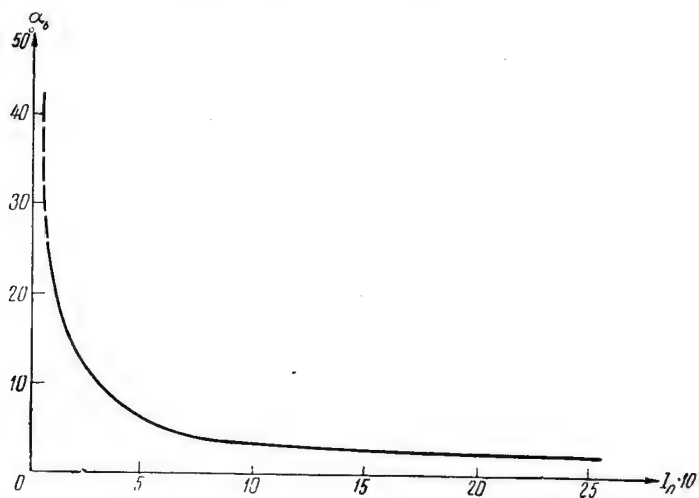


Рис. 10. Зависимость между величиной I_n и ошибкой в определении направления I_n для аstaticеского магнитометра Кавголовской опытно-методической геофизической станции.

Из графика следует, что при $I_n > 5 \cdot 10^{-6}$ CGSM, направление этого вектора определяется с очень высокой точностью ($\alpha = 2-5^\circ$). При значениях I_n от $3 \cdot 10^{-6}$ до $5 \cdot 10^{-6}$ CGSM точность определения направления I_n еще вполне удовлетворительна ($\alpha = 6-10^\circ$), а ниже $3 \cdot 10^{-6}$ ошибка быстро возрастает и при $I_n < 1 \cdot 10^{-6}$ CGSM определить направление естественной остаточной намагниченности по данным 6 измерений практически невозможно.

Сказанное иллюстрируется примерами, приведенными в табл. 15.

Отбор магнитометрических данных для последующего анализа направлений естественной остаточной намагниченности производился по следующему принципу. Заслуживающими доверия считались все данные, для которых $\alpha \leq 10^\circ$. Для точек разрезов с числом измерений, не меньшим 8, отбор велся путем непо-

Таблица 15

Примеры повторных определений направления I_n и их погрешность в зависимости от величины I_n

$$I_n = 22,9 \cdot 10^{-6} \text{ CGSM}$$

№ образца	I_{nx}	I_{ny}	I_{nz}	I_n	D'	D	J
2333	-15,8	-10,6	-12,8	22,9	217	200	-35
	-12,8	-10,6	-11,9	20,5			
2334	-16,9	-13,2	-13,2	25,2	218	201	-31
	-15,4	-12,3	-11,4	22,8			
2335	-15,2	-10,3	-13,4	22,7	216	199	-38
	-13,2	-10,6	-14,3	22,2			
2336	-15,8	-11,4	-14,3	24,2	218	201	-38
	-14,1	-12,3	-14,1	23,5			
Сумма . . .	-119,2	-91,3	-105,4	184,0			
Средние				22,9	217	200	-35

$$S = 183,3$$

$$\alpha = 2,1^\circ$$

$$\alpha_6 = 2,5^\circ$$

Продолжение табл. 15

$$I_n = 4,0 \cdot 10^{-6} \text{ CGSM}$$

№ образца	I_{nx}	I_{ny}	I_{nz}	I_n	D'	D	J
2508	1,8	-0,2	0,9	2,0	3	-17	46
	2,6	0,4	3,7	4,5			
	2,7	-0,4	3,5	4,4			
2509	1,9	0,7	3,5	4,0	4	-16	57
	0,9	-0,4	3,5	3,7			
	2,2	* 1,1	4,0	4,7			
	2,4	-0,4	4,2	4,9	-3	-23	64
	1,3	0,2	3,3	3,6			
2510	2,0	-1,1	3,3	4,0			
	2,6	-1,7	4,4	5,2	-21	-41	58
Сумма . . .	20,4	-0,8	34,3	41,0			
Среднее				4,0	-2	-22	59

$$S = 39,9$$

$$\alpha = 4,8^\circ$$

$$\alpha_6 = 6,6^\circ$$

Продолжение табл. 15

$$I_n = 1,7 \cdot 10^{-6} \text{ CGSM}$$

№ образца	I_{nx}	I_{ny}	I_{nz}	I_n	D'	D	J
1301	0,4	0,0	1,1	1,2	9	177	52
	2,0	0,4	2,0	2,9			
	2,2	-0,4	2,6	3,4	-13	155	55
	0,4	-0,2	1,3	1,4			
	2,2	-0,4	0,0	2,2	-7	161	13
1302	0,9	0,0	0,7	1,1			
	0,9	-0,4	1,1	1,5	-12	156	53
	0,9	0,0	1,3	1,6			
	0,4	0,0	1,1	1,2	-48	120	71
	0,4	-0,9	2,0	2,2			
1303	1,3	1,1	1,8	2,5	41	209	49
	0,4	0,4	0,9	1,1			
	2,4	-0,9	-0,4	2,6	-7	161	20
	1,5	0,4	1,8	2,4			
Сумма . . .	6,3	-0,9	17,3	27,3			
Среднее				1,7	-3	165	46

$$S = 23,8 \quad \begin{matrix} \alpha = 9,4^\circ \\ \alpha_0 = 15,7^\circ \end{matrix}$$

средственного вычисления α . Из тех же точек, для которых число измерений не достигало 8, были отобраны лишь те, где $I_n \geq 3 \cdot 10^{-6}$ CGSM и кроме того, сходимость данных была удовлетворительной.

Отсутствие систематических погрешностей при измерениях величины и направления I_n на приборе Кавголовской опытно-методической станции было установлено путем контрольных измерений 43 ориентированных образцов в геомагнитной лаборатории научно-исследовательского физического института Ленинградского университета. Здесь измерения производились автором также на аstaticком магнитометре, но значительно большей чувствительности. Его основные характеристики: $M = 12$ CGSM, $L = 25$ см, $r = 4$ см, $\varepsilon = 0,021 \gamma$ мм шкалы (обозначения см. выше). Каждый образец был измерен не менее четырех раз. Точность определения величины и направления I_n здесь характеризуется значениями $\Delta I_n = 0,2 \cdot 10^{-6}$ CGSM и $\alpha_{cp} = 4^\circ$ — для величин, больших $0,5 \cdot 10^{-6}$ CGSM. Систематических отклонений в величинах и направлениях I_n , превышающих погрешность их определения на приборе Кавголовской станции, обнаружено не было.

§ 4. Методика анализа палеомагнитных данных

После анализа магнитометрических данных с точки зрения степени их достоверности и соответствующего их отбора, в нашем распоряжении оказались следующие материалы.

Из общего числа 2602 ориентированных образцов величины естественной остаточной намагниченности и магнитной восприимчивости были определены с достаточной точностью (порядка $\pm 2 \cdot 10^{-6}$ CGSM) для 2458 образцов. Этими образцами были представлены все 1129 точек разрезов, из которых были взяты образцы.

Направление естественной остаточной намагниченности было определено с погрешностью в $2-10^\circ$ для 950 точек.

Распределение этих точек по разрезам, учитывая и ходы по простиранию, приведено в табл. 16.

Таблица 16

Изученность осадочных пород Западной Туркмении

Отдел, ярус, свита		Челекен		Б. Балхан		М. Балхан		Кюрендаг	
		Отобрано шт.-фот.	Из них определено направление I_n	Отобрано шт.-фот.	Из них определено направление I_n	Отобрано шт.-фот.	Из них определено направление I_n	Отобрано шт.-фот.	Из них определено направление I_n
Q	Бакинский ярус	52	52						
N ₂	Апшеронский ярус	21	21					31	30
	Акчагыльский »	6	5			57	54	15	15
	Красноцветная свита	395	386			137	137		
Pg	Палеоген			58	23	77	77		
Cr	Верхний мел			36	4	29	21	9	7
	Нижний мел (кроме неокома)			92	62				
Cr + J	Неоком—оксфорд			49	12				
J	Келловей, доггер			65	44				

Результаты магнитометрических измерений были изображены в виде графиков изменения κ , \bar{I}_n , D и J по разрезам, профилей, круговых диаграмм и гистограмм распределения магнитных свойств.

Графики изменения α , I_n^+ , D и J по разрезам позволяют сравнивать изменения этих параметров друг с другом и сопоставлять их с литологией, а также получить наглядное представление о характере их изменения по вертикали — с возрастом. Пример такого графика приведен на стр. 166—167 (рис. 42).

Рисунки 45 и 46 (стр. 169) представляют собой сопоставление кривых изменения склонения и наклонения по четырем разрезам красноцветной свиты хр. Чохрак. Эти кривые были составлены следующим путем. На сводном разрезе по каждому профилю (сводном, потому что по профилям III—III и IV—IV разрез по разным тектоническим блокам повторялся неоднократно) для каждого места взятия образцов на соответствующем уровне было отложено значение склонения D . Затем по каждому разрезу для интервалов в 10 м были вычислены средние значения D . Эти средние значения были сглажены по формуле

$$D_i = \frac{D_{i-1} + 2D_i + D_{i+1}}{4}, \quad (17)$$

где D_{i-1} , D_i , D_{i+1} — значения средних величин склонения для трех последовательных интервалов,

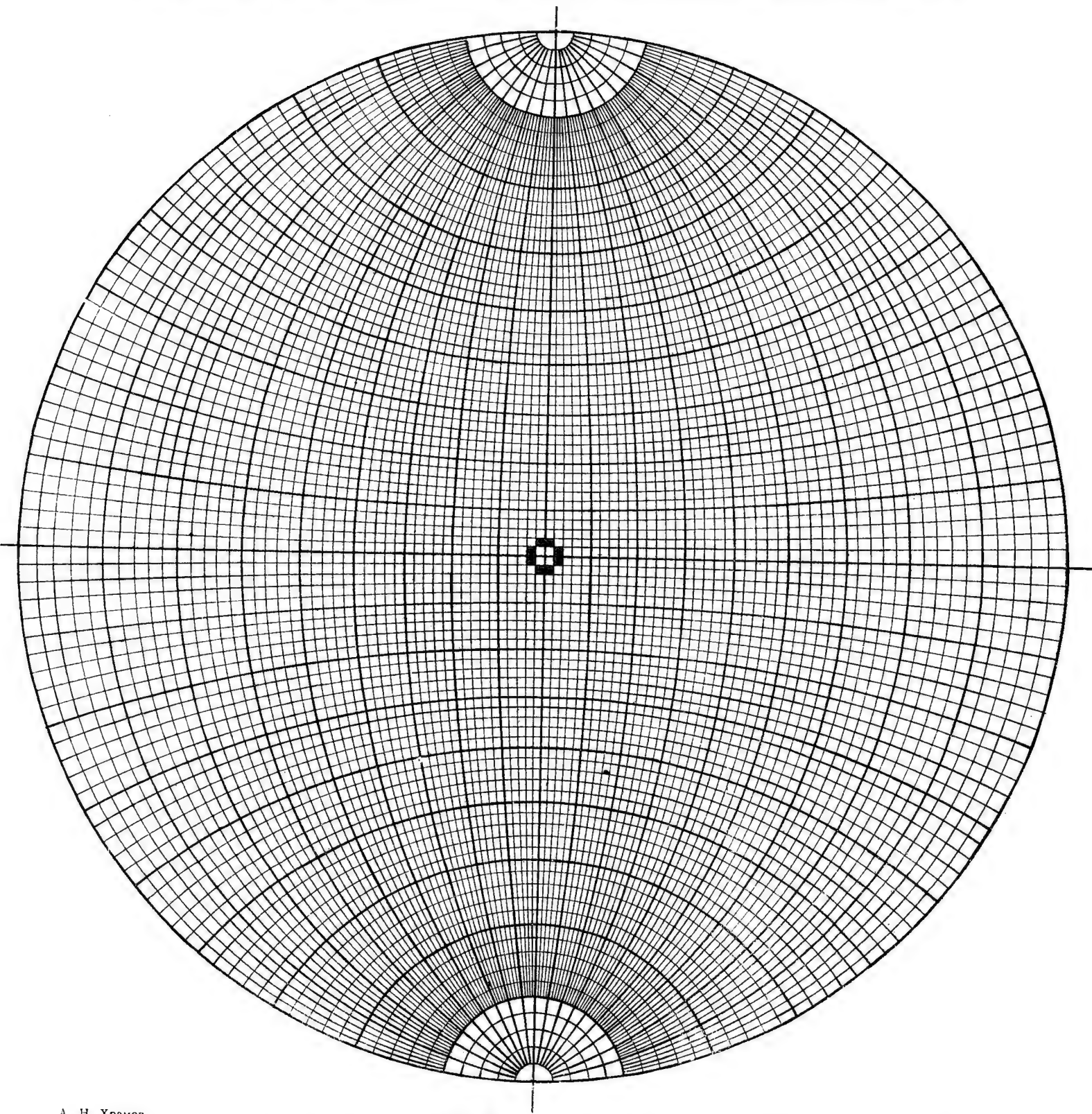
\bar{D}_i — усредненное, сглаженное значение склонения для среднего интервала.

По точкам \bar{D}_i были построены кривые склонения. Усредненные значения наклонения вычислялись тем же способом; соответствующие кривые J тоже были построены.

При построении кривых D и J принимались во внимание только значимые данные. Значимыми данными считались те, которые относятся к образцам, о которых с большой долей вероятности можно было сказать, что направление их естественной остаточной намагниченности есть направление вектора земного магнитного поля эпохи образования осадка. Каким образом производился отбор значимых данных, будет изложено ниже.

Данные по всем профилям были нанесены на один сводный разрез, отвечающий разрезу по профилю II—II, пройденному без пересечения сбросов. Таким образом были построены сводные кривые D и J , которые отражают ход склонения и наклонения магнитного поля Земли в течение того отрезка плиоценового времени, который представлен обнажающейся на Челекене верхней частью красноцветной свиты.

Распределение направлений вектора I_n для тех или иных групп пород изображалось в виде круговых диаграмм двух типов. Круговые диаграммы рис. 28—32, 34 и следующие представляют собой стереографические проекции — равноплощадные проекции сферы. Если поместить в центр сферы начало вектора I_n , его направление однозначно определится точкой пересечения этого



вектора с поверхностью сферы. При проектировании сферы на плоскость линии равных склонений проектируются в радиусы, а линии равных наклонений — в концентрические окружности. Проекция векторов на нижнюю полусферу (с положительными J) обозначены точками, а на верхнюю полусферу (с отрицательными J) — кружками. Каждому среднему направлению естественной остаточной намагниченности для блока соответствует одна точка (или кружок). Нанесены направления только тех векторов I_n , величина которых превышала $3 \cdot 10^{-6}$ CGSM.

На стереографических проекциях нанесено также направление перемангничивания, т. е. направление современного земного магнитного поля в системе координат, связанной с наклонными слоями. Направление перемангничивания находилось с помощью сетки Вульфа (рис. 11) и восковки с нанесенными на ней контурами сетки.

Чтобы найти направление перемангничивания, нужно следующее (см. рис. 12).

1. На сетку Вульфа наложить восковку так, чтобы центры их совпали, а направление на север — точка (N) сетки отстояла от соответствующей точки восковки на угол D (углы отсчитываются по часовой стрелке на окружности сетки). От окружности сетки отсчитать по центральному меридиану число градусов, равное J . Полученная точка (H) будет характеризовать направление перемангничивания горизонтальных слоев. Теперь нужно внести поправку за тектонический наклон пластов.

2. На окружности сетки отметить точку (A), соответствующую азимуту падения пласта, отсчитывая градусы от точки (N) сетки (если взят магнитный азимут).

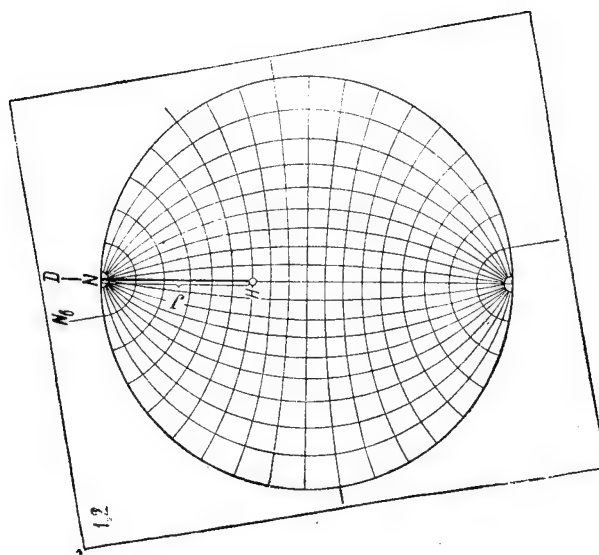
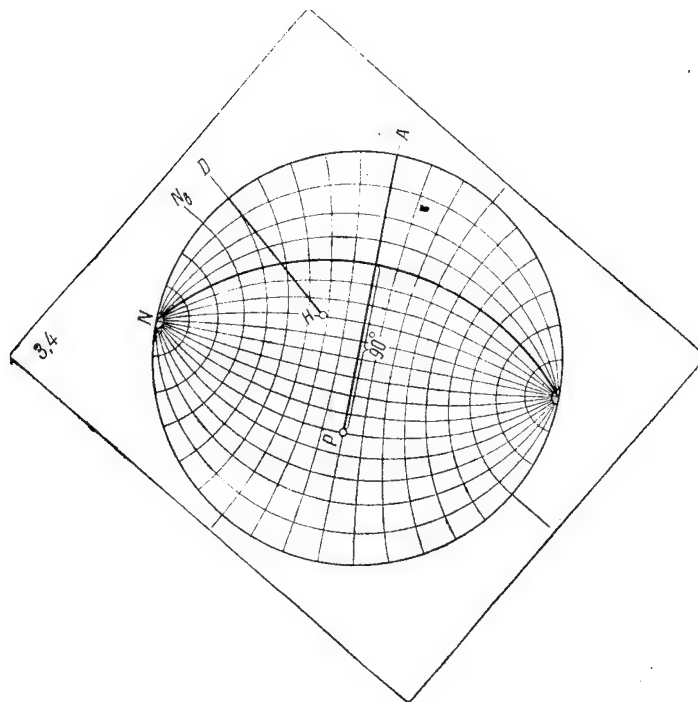
3. Повернуть восковку так, чтобы точка (A) попала на экватор сетки, следя за тем, чтобы центры восковки и сетки совпадали.

4. По экватору отсчитать от окружности сетки число градусов, равное углу наклона пласта; через полученную точку провести меридиан. Отсчитать от этого меридиана 90° по экватору, найдя точку (P).

5. Повернуть восковку так, чтобы точки (P) и (H) оказались на одном меридиане. Провести этот меридиан от точки (P) через точку (H) до пересечения с первым меридианом. Расстояние между точкой (H) и точкой пересечения будет наклонением J' поля перемангничивания.

6. Вернуть восковку в положение 3. Расстояние от экватора сетки до точки пересечения меридианов будет разностью между азимутом падения и искомым склонением D' поля перемангничивания.

По найденным D' и J' направление перемангничивания затем сравнивалось с направлением вектора естественной остаточной



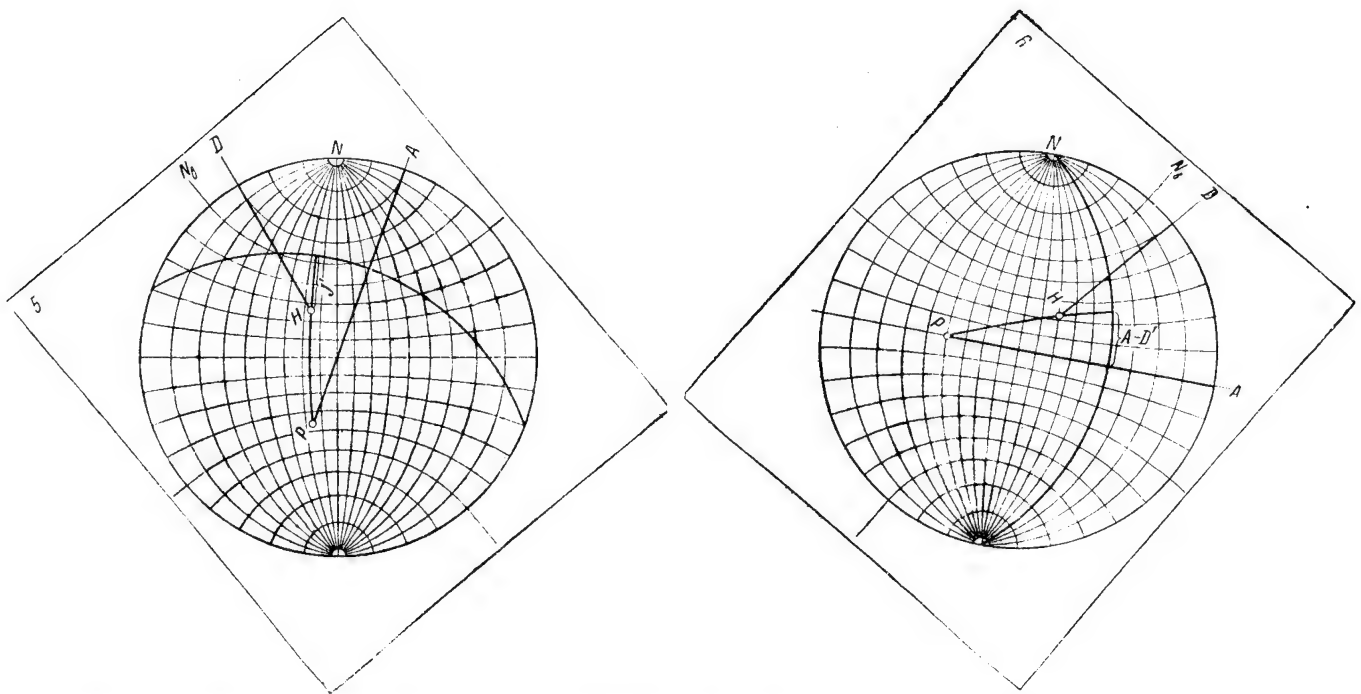


Рис. 12. Определение направления перемагничивания (направления современного земного поля в координатах, связанных с пластом) с помощью сетки Вульфа.

намагниченности тех или иных образцов — для суждения о степени их перемангничивания и первоначальном направлении остаточной намагниченности.

Вектор естественной остаточной намагниченности частично перемангниченных образцов, согласно формуле $I_n = I_n^0 + \xi H$, должен лежать в плоскости, проходящей через вектор перемангничивания H и вектор первоначальной намагниченности, располагаясь между ними. Следовательно, зная направление I_n и H можно сказать, что искомое направление I_n^0 характеризуется на сфере точкой, лежащей на том же большом круге, что и точки, отвечающие I_n и H , только дальше от H , чем I_n . На стереограмме проекция большого круга — меридиан, поэтому, проводя с помощью сетки Вульфа меридиан через точки (I_n) и (H) , найдем линию, на которой должна лежать точка, соответствующая первоначальной остаточной намагниченности образца. То же самое было сделано и для групп образцов, направления I_n которых изображены на стереографических проекциях, только в этом случае брались уже средние для этих групп значения элементов залегания и направления естественной остаточной намагниченности.

Средние направления I_n вычислялись путем геометрического сложения нормализованных (приведенных к единице) векторов i_n для блоков, т. е. алгебраического сложения составляющих i_n по осям. Нормализация производилась по формуле $[i_n] = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2} = 1$, где $x = \cos J \cos D$; $y = \cos J \sin D$; $z = \sin J$, а вычисление средних значений склонения, наклона и геометрической суммы нормализованных векторов R по формулам

$$D = \frac{\sum_{i=1}^n y}{\sum_{i=1}^n x}; \quad J = \frac{\sum_{i=1}^n 1}{\sqrt{\left(\sum_{i=1}^n x\right)^2 + \left(\sum_{i=1}^n y\right)^2}}; \quad (18)$$

$$R = \sqrt{\left(\sum_{i=1}^n x\right)^2 + \left(\sum_{i=1}^n y\right)^2 + \left(\sum_{i=1}^n z\right)^2},$$

где n — число векторов.

Точность вычисленных средних значений D и J характеризовалась углом 2σ — центральным углом телесного угла, внутри которого находится истинное направление I_n с вероятностью $1-p=0,95$. На стереографической проекции этому углу соответствует круг доверия радиуса α (в градусах дуги большого круга).

Радиус круга доверия вычислялся по формуле (15).

В том случае, когда породы той или иной толщи обнаруживали заметную степень магнитной нестабильности (что выявля-

лось по вытянутому вдоль круга перемагничивания распределению направлений I_n , либо по заметной тенденции для части их группироваться вокруг направления перемагничивания), для нахождения первоначального направления намагниченности, совпадающего с направлением древнего земного магнитного поля в изучаемом районе, использовались следующие пути.

1. Выявление связи степени магнитной стабильности с литологическим обликом породы и исключение из рассмотрения данных, относящихся к тем типам пород, которые характеризуются низкой магнитной стабильностью.

2. Исключение, при вычислении среднего направления I_n , точек, расположенных вблизи направления перемагничивания.

3. Смещение точки ($I_{n\text{ср}}$) вдоль круга перемагничивания до уровня группы точек, наиболее удаленных от направления перемагничивания.

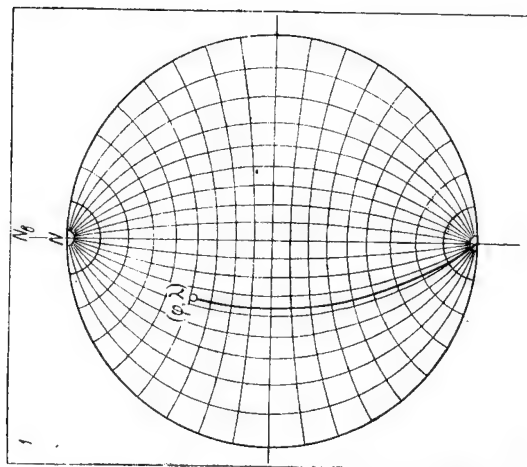
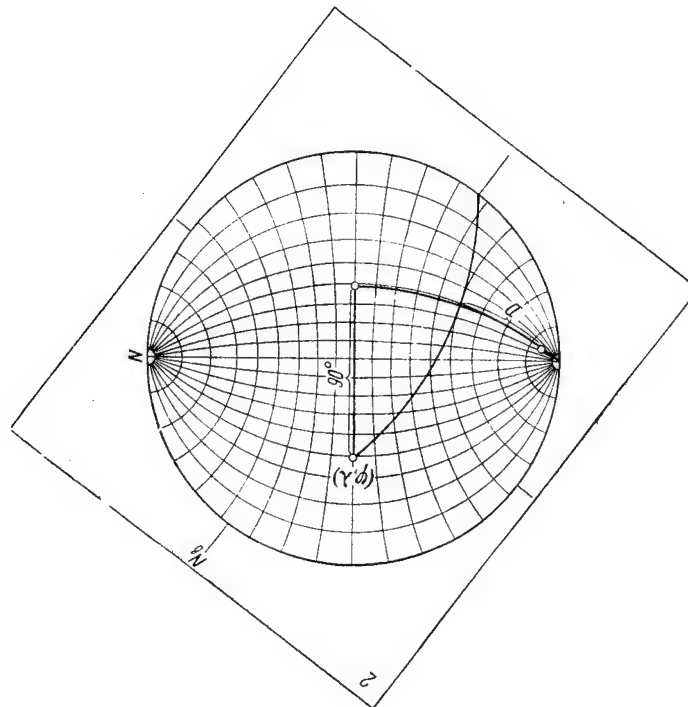
4. Сопоставление кругов перемагничивания, построенных для групп образцов, которые взяты из разрезов с резко различными элементами залегания слоев. Движение точек ($I_{n\text{ср}}$) вдоль этих кругов (в сторону удаления от направлений перемагничивания) до получения удовлетворительного согласия направлений I_n для разных разрезов.

5. Сопоставление кругов перемагничивания, построенных для двух групп точек, соответствующих двум преимущественным направлениям I_n (эти направления отражают два устойчивых состояния геомагнитного поля, которые сменяли друг друга в течение времени отложения толщи). Смещение точек ($I_{n\text{ср}}$) вдоль кругов перемагничивания на величины, пропорциональные расстояниям от точки перемагничивания (H) до ($I_{n\text{ср}}$) — в сторону удаления от (H) — до получения направлений, отличающихся друг от друга на угол, возможно более близкий к 180° .

Круговые диаграммы второго типа (рис. 20 и 28) дают распределение векторов естественной остаточной намагниченности по азимутам. Все блоки с точно известным направлением I_n были сгруппированы по интервалам склонения в 30° . Процент их отложен по среднему радиусу данного интервала.

Диаграммы обоих типов построены отдельно для разных стратиграфических единиц, а там, где необходимо, образцы данного стратиграфического подразделения были дифференцированы по литологии, элементам залегания или территориально.

Положение магнитного полюса по данным измерений направления вектора естественной остаточной намагниченности горных пород определялось также с помощью сетки Вульфа. Положение магнитного полюса по склонению D и наклонению J в данной точке с географическими координатами φ (широта) и λ (долгота) находилось следующим образом (рис. 13). На сетку Вульфа на-



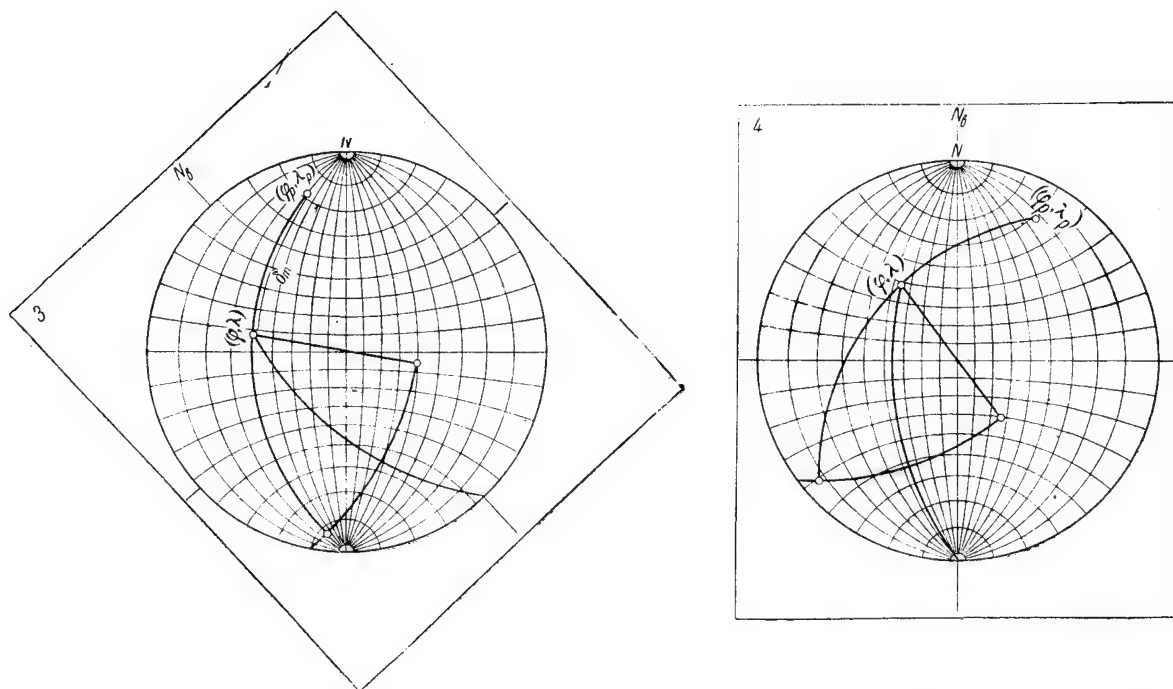


Рис. 13. Определение положения северного магнитного полюса Земли по склонению D и наклонению I в точке (φ, λ) .

откладывалась восковка с нанесенными на ней контурами сетки так, чтобы центры и направления на север у них совпали. На восковке отмечалась точка (φ, λ) и через нее проводился меридиан (1). Затем, вращением восковки, следя за тем, чтобы центры совпадали, точка (φ, λ) совмещалась с экватором сетки Вульфа. На меридиане, отстоящем на 90° от точки (φ, λ) , откладывалось от точки пересечения этого меридиана с меридианом точки (φ, λ) угловое расстояние D (2). Полученная точка вращением восковки вокруг центра приводилась на один меридиан сетки с точкой (φ, λ) . От точки (φ, λ) откладывалось по меридиану угловое расстояние δm — дополнение к магнитной широте, вычисленное по формуле

$$\delta m = 90^\circ - \arctg \left(\frac{1}{2} \operatorname{tg} J \right). \quad (19)$$

Полученная точка являлась положением магнитного полюса (3, 4).

При изучении магнитных свойств осадочных пород оказалось необходимым выявить зависимость между различными магнитными характеристиками породы, а также и между ними и цветом породы и направлением течения в эпохи образования осадка. Так как следовало ожидать, что эти зависимости будут носить не функциональный, а стохастический (вероятностный) характер, выявление их производилось методами математической статистики, путем построения корреляционных таблиц (см. прилож. 4). Сила связи между теми или иными характеристиками (x и y) оценивалась путем вычисления коэффициента корреляции r по формуле

$$r = \frac{n \sum_x \sum_y n_{xy} \cdot xy - \left(\sum_x n_x \cdot x \right) \left(\sum_y n_y \cdot y \right)}{\sqrt{\left[n \sum_x n_x \cdot x^2 - \left(\sum_x n_x \cdot x \right)^2 \right] \left[n \sum_y n_y \cdot y^2 - \left(\sum_y n_y \cdot y \right)^2 \right]}}, \quad (20)$$

где n — общее число измерений,

n_x и n_y — число значений с определенными x или y ,

n_{xy} — число совместных появлений значения x и значения y .

Значимыми считались только те коэффициенты корреляции, для которых

$$t = \sqrt{n} \cdot \lg \frac{1+r}{1-r} > 2. \quad (21)$$

Зависимость величины x от y выражалась графически путем построения линии регрессии $\bar{x} = f(y)$. Как вычислялось среднее значение x для каждого y (\bar{x}), видно из таблицы прилож. 4.

§ 5. Обзор магнитных свойств осадочных пород Западной Туркмении

Толща геосинклинальных осадков, которая составляет западно-туркменскую депрессию и обрамляющие ее горные сооружения, характеризуется в целом относительно слабыми магнитными свойствами. Магнитная восприимчивость κ этих осадков, как правило, не превышает $30 \cdot 10^{-6}$ CGSM, а величины естественной остаточной намагниченности I_n в большинстве случаев заключены между 0 и $25 \cdot 10^{-6}$ CGSM. Только для 5% образцов κ и I_n превосходят указанные пределы; максимальные значения — $\kappa = 136,5 \cdot 10^{-6}$ CGSM, $I_n = 106,6 \cdot 10^{-6}$ CGSM.

При первом же взгляде на гистограммы распределения κ и I_n (рис. 15—25) бросается в глаза, что лишь некоторые из них отдаленно напоминают распределение по закону Гаусса. Объяснить это недостаточностью числа измерений никак нельзя, ибо для некоторых гистограмм число измерений достигает нескольких сотен; кроме того, сводные гистограммы, по каждой литологической разности, приведенные на рис. 14, 15, сохраняют тот же характер. С другой стороны, сводные гистограммы для песчаников, алевролитов и глин очень похожи друг на друга. На гистограммах κ отмечается несколько максимумов в области от $8 \cdot 10^{-6}$ до $24 \cdot 10^{-6}$ CGSM и длинный «хвост» в сторону больших значений κ , достигающий у глин до $126 \cdot 10^{-6}$ CGSM. Гистограммы распределения I_n для этих разностей характерны максимумом около $2 \cdot 10^{-6}$ CGSM и «хвостом», достигающим у глин до $108 \cdot 10^{-6}$ CGSM. Из всех этих пород глины вообще в целом наиболее магнитны. Особенно это касается естественной остаточной намагниченности: как показывают гистограммы, роль повышенных значений I_n в глинах значительно больше, чем в песчаниках и алевролитах. Гистограммы распределения κ и I_n для мергелей и известковистых сланцев сдвинуты по сравнению с предыдущими в сторону меньших значений; длинный хвост здесь отсутствует. Известняки характеризуются в подавляющем большинстве случаев нулевыми значениями κ и I_n .

Рассмотрим гистограммы распределения κ и I_n для литологических разностей по каждому стратиграфическому подразделению и сводные по этим подразделениям.

Розовато-коричневые, коричневые и серые глины бакинско-яруса при умеренных значениях κ , не выходящих, как правило, за пределы $12 \cdot 10^{-6}$ — $36 \cdot 10^{-6}$ CGSM ($\kappa_{\text{ср}} = 18,8 \cdot 10^{-6}$ CGSM) характеризуются довольно высокими величинами I_n , достигающими $56 \cdot 10^{-6}$ CGSM ($I_{n\text{ср}} = 10,4 \cdot 10^{-6}$ CGSM). Алевролиты,

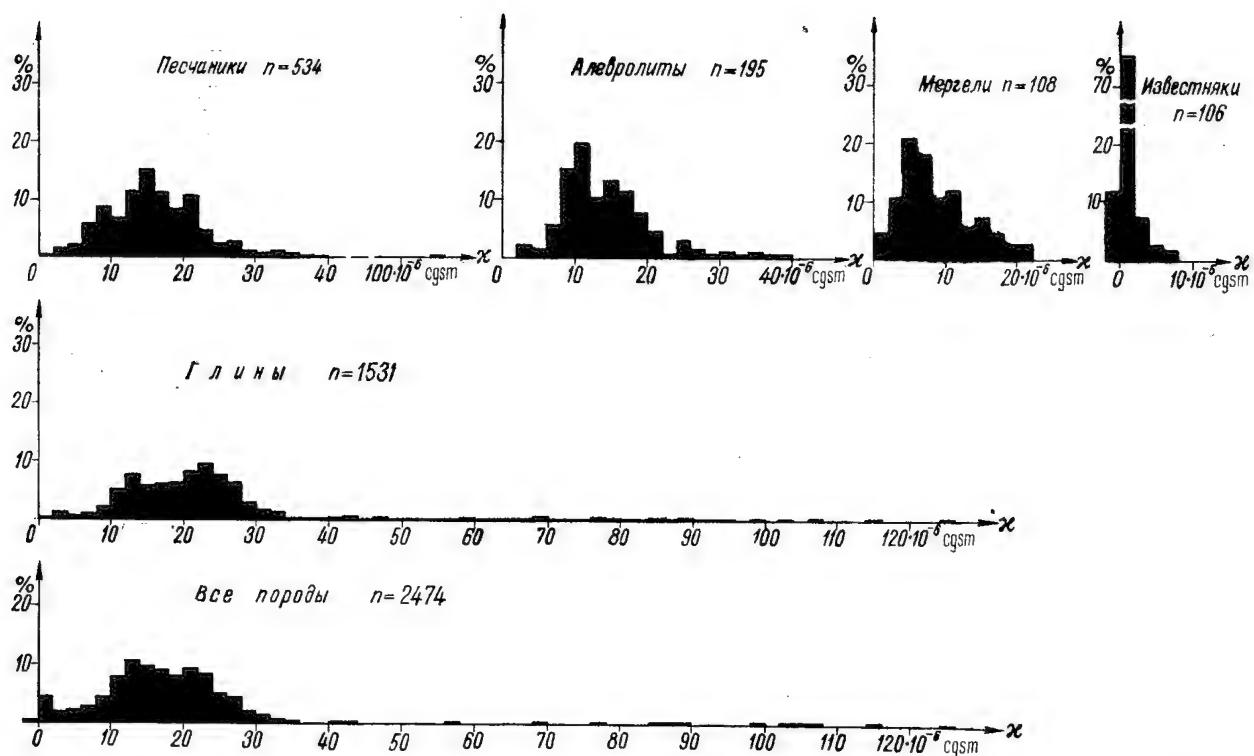
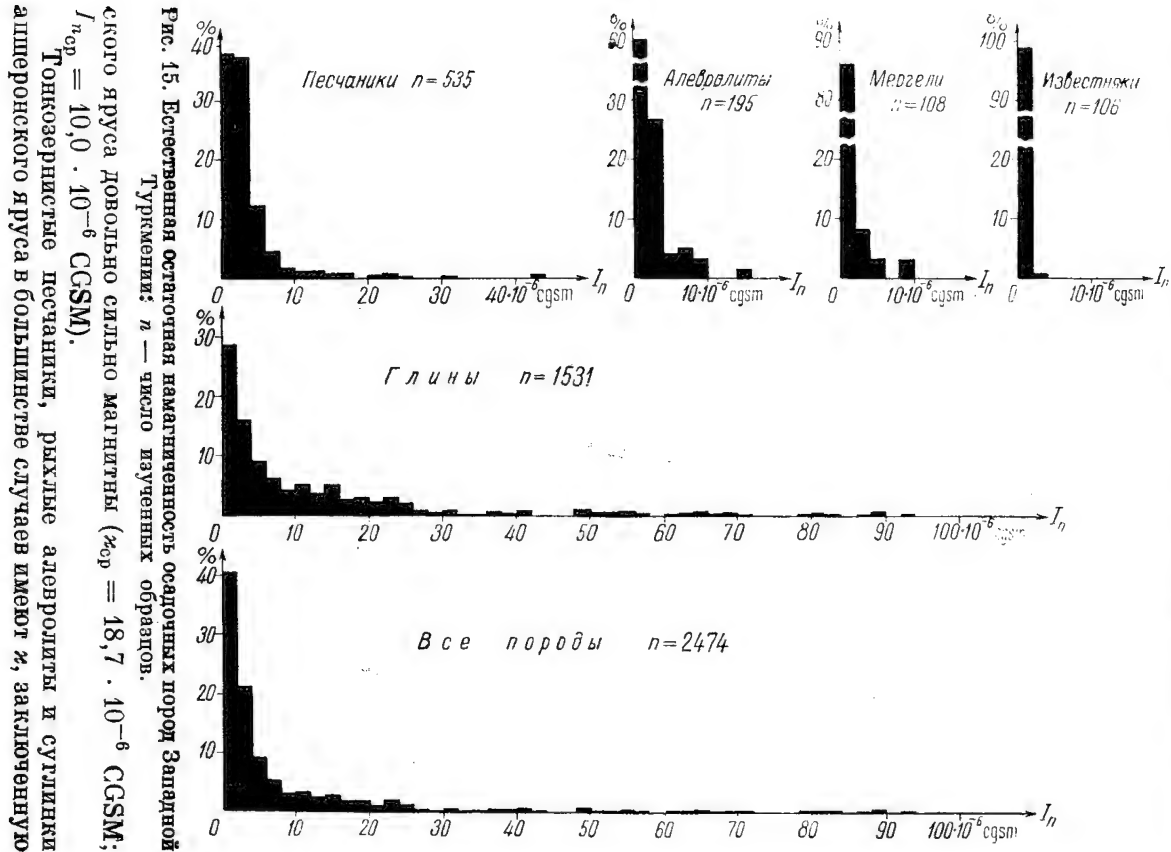


Рис. 14. Магнитная восприимчивость осадочных пород Западной Туркмении: n — число изученных образцов.

почти не отличается от глин по величине χ ($\chi_{\text{ср}} = 16,8 \cdot 10^{-6}$ CGSM), обладают значительно более низкими значениями I_n ($I_{n \text{ ср}} = 4,8 \cdot 10^{-6}$ CGSM) (рис. 16, 17). В целом отложения бакин-



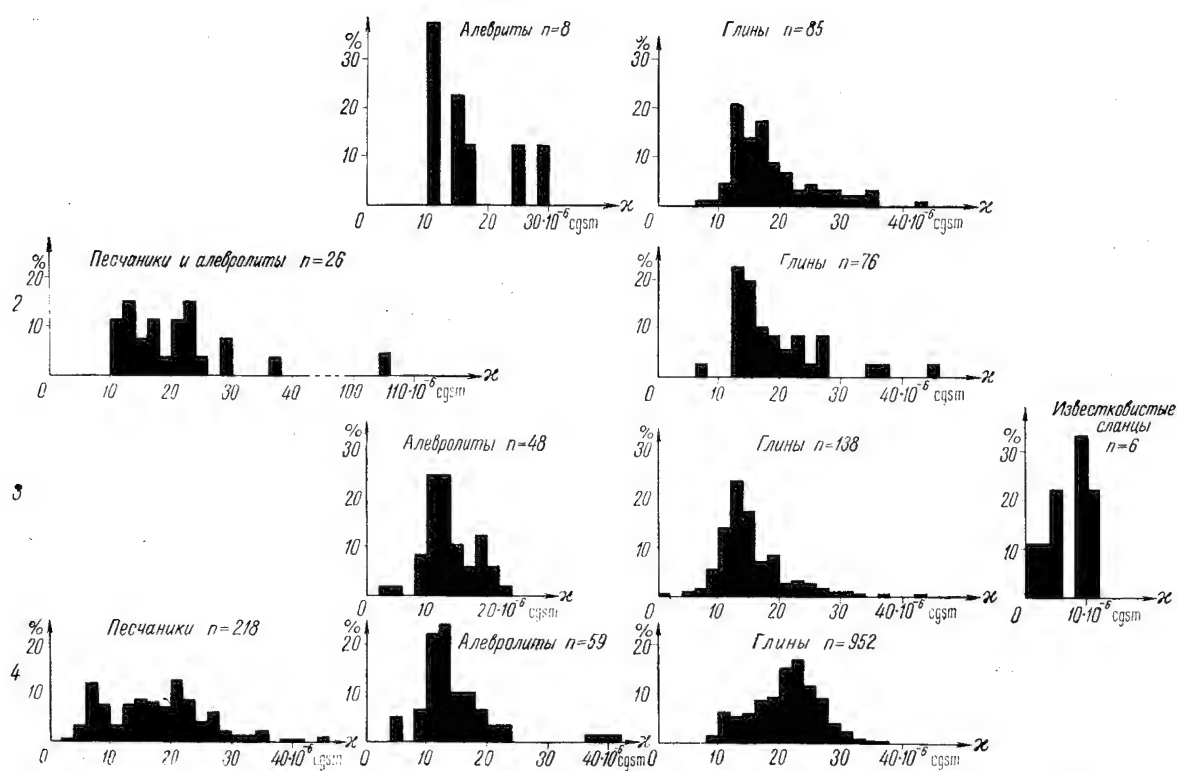


Рис. 16. Магнитная восприимчивость четвертичных и плейстоценовых пород Западной Туркмении:
1 — бакинский ярус; 2 — апшеронский ярус; 3 — ачкагыльский ярус; 4 — красноцветная свита; n — число изученных образцов.

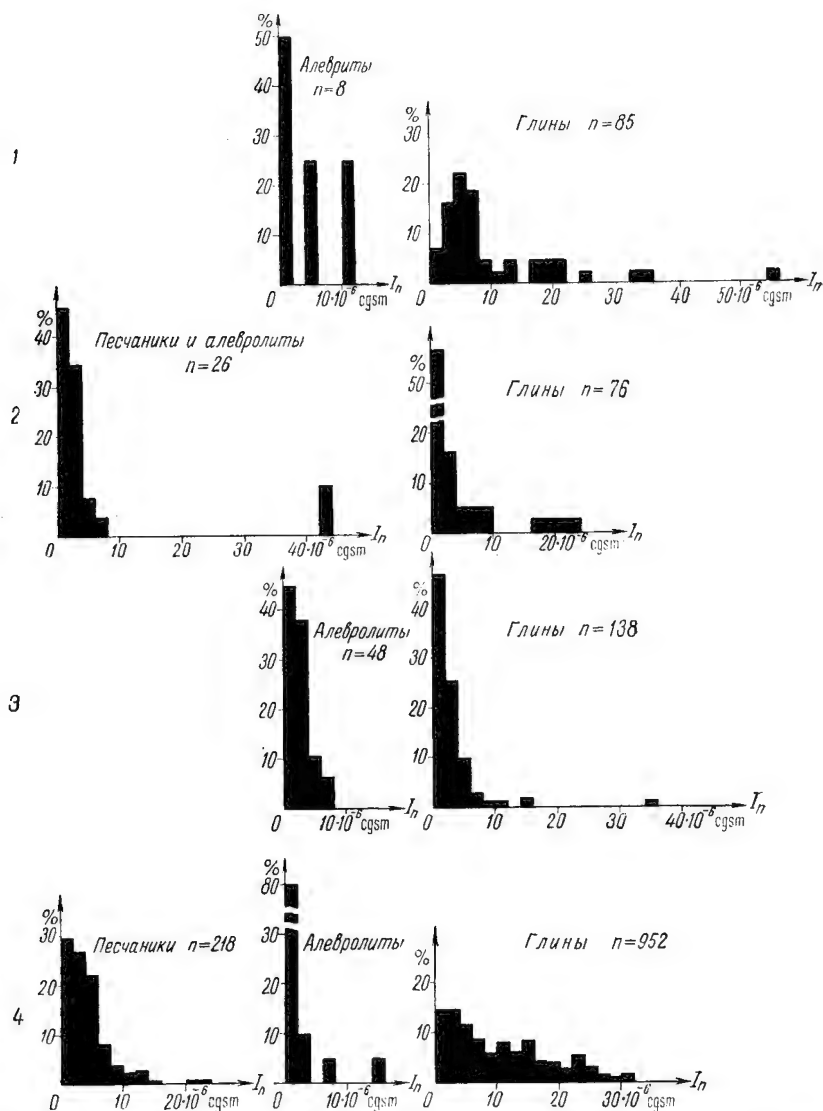


Рис. 17. Естественная остаточная намагниченность четвертичных и плиоценовых пород Западной Туркмении:

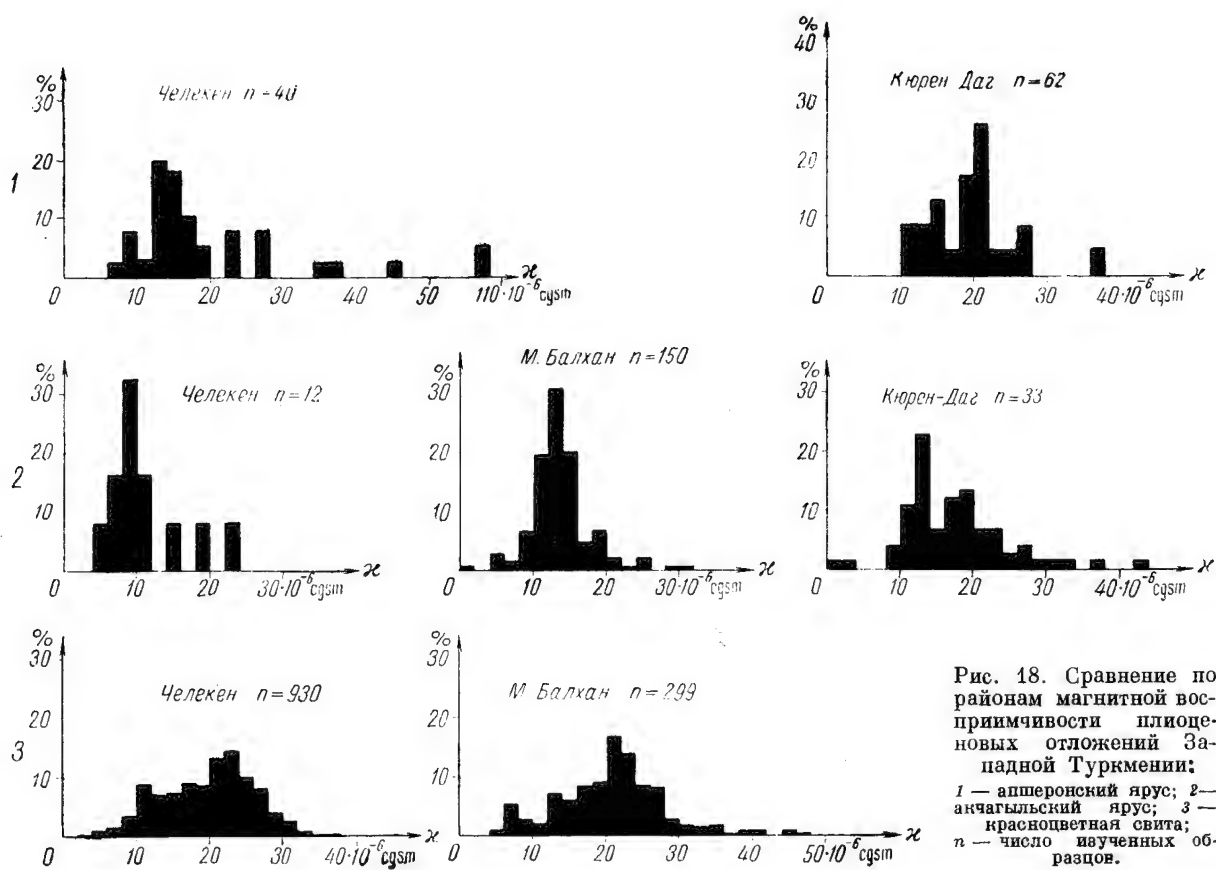
1 — бакшинский ярус; 2 — апшеронский ярус; 3 — акчагыльский ярус; 4 — красноцветная свита; n — число изученных образцов.

между $8 \cdot 10^{-6}$ и $28 \cdot 10^{-6}$ CGSM. То же самое можно сказать и про черные, серые и красноватые глины и глинистые мергели этого возраста. Однако как среди песчаников и алевролитов, так и среди глин выделяется группа с высокими значениями κ — до $106 \cdot 10^{-6}$ CGSM. Отметим, что эта же группа характеризуется и высокими значениями I_n , достигающими $44 \cdot 10^{-6}$ CGSM, тогда как в остальных случаях I_n не превышает $10 \cdot 10^{-6}$ CGSM. Средние значения κ и I_n для всех пород апшеронского яруса составляют $\kappa_{\text{ср}} = 21,8 \cdot 10^{-6}$ CGSM, $I_{n\text{ср}} = 4,9 \cdot 10^{-6}$ CGSM (песчаники и алевролиты $\kappa_{\text{ср}} = 24,1 \cdot 10^{-6}$ CGSM, $I_{n\text{ср}} = 5,4 \cdot 10^{-6}$ CGSM, глины $\kappa_{\text{ср}} = 19,3 \cdot 10^{-6}$ CGSM, $I_{n\text{ср}} = 4,3 \cdot 10^{-6}$ CGSM).

Апшеронские отложения Челекена и Кюрендага очень близки друг к другу по своим магнитным свойствам — не только по средним их значениям (Челекен: $x_{\text{ср}} = 23,1 \cdot 10^{-6}$ CGSM, $I_{n\text{ср}} = 4,9 \cdot 10^{-6}$ CGSM, Кюрендаг $\kappa_{\text{ср}} = 19,6 \cdot 10^{-6}$ CGSM, $I_{n\text{ср}} = 5,0 \cdot 10^{-6}$ CGSM), но и по характеру распределения этих свойств. (см. гистограммы рис. 18, 19). Группа с высокими значениями κ и I_n выделяется как на Челекене, так и в Кюрендаге. Все же, как показывают гистограммы, апшеронские отложения Челекена характеризуются большим разнообразием магнитных свойств.

Акчагыльские отложения в целом несколько менее магнитны, чем отложения апшеронского яруса. Средние значения магнитной восприимчивости и естественной остаточной намагниченности здесь составляют: $x_{\text{ср}} = 14,8 \cdot 10^{-6}$ CGSM, $I_{n\text{ср}} = 2,6 \cdot 10^{-6}$ CGSM (алевролиты — $\kappa_{\text{ср}} = 13,8 \cdot 10^{-6}$ CGSM, $I_{n\text{ср}} = 2,6 \cdot 10^{-6}$ CGSM, глины — $\kappa_{\text{ср}} = 15,4 \cdot 10^{-6}$ CGSM, $I_{n\text{ср}} = 2,8 \cdot 10^{-6}$ CGSM, известковистые сланцы — $\kappa_{\text{ср}} = 7,0 \cdot 10^{-6}$ CGSM, $I_{n\text{ср}} = 1,0 \cdot 10^{-6}$ CGSM). Сравнительно небольшие величины κ и I_n объясняются малым содержанием пород группы с повышенными значениями κ и I_n . Повышенные значения κ и I_n (максимальные $\kappa = 44 \cdot 10^{-6}$ CGSM; $I_n = 36 \cdot 10^{-6}$ CGSM) встречаются только среди глин, которые вообще отличаются большим разнообразием κ и I_n , чем алевролиты. Известковистые сланцы, как мы видим, очень слабо магнитны.

Сравнивая друг с другом гистограммы распределения κ и I_n акчагыльских отложений Челекена, Малого Балхана и Кюрендага (рис. 18, 19), можно видеть, что магнитная восприимчивость в общем повышается от Челекена к Кюрендагу, а по естественной остаточной намагниченности в этом направлении породы становятся более однообразными, средние же ее значения не-



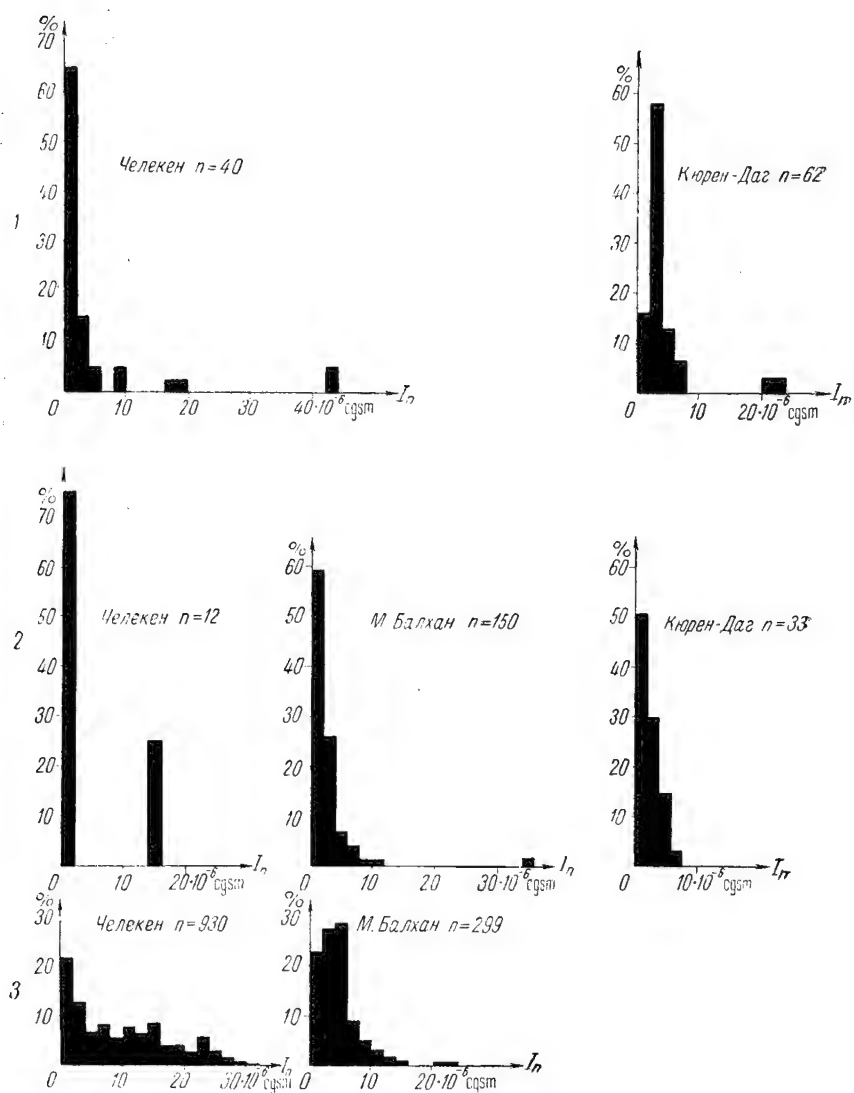


Рис. 19. Сравнение по районам естественной остаточной намагниченности плиоценовых отложений Западной Туркмении.

1 — апшеронский ярус; 2 — анчагельский ярус; 3 — красноцветная свита;
n — число изученных образцов.

сколько уменьшаются (Челекен $\kappa_{\text{ср}} = 11,2 \cdot 10^{-6}$ CGSM, $I_{n_{\text{ср}}} = 3,2 \cdot 10^{-6}$ CGSM; Малый Балхан $\kappa_{\text{ср}} = 13,8 \cdot 10^{-6}$ CGSM, $I_{n_{\text{ср}}} = 2,7 \cdot 10^{-6}$ CGSM, Кюрендаг $\kappa_{\text{ср}} = 17,3 \cdot 10^{-6}$ CGSM, $I_{n_{\text{ср}}} = 2,4 \cdot 10^{-6}$ CGSM). Все эти изменения, как видно, невелики, поэтому можно заключить, что акчагыльские отложения, вероятно более или менее одинаковы по своим магнитным свойствам в пределах Западной Туркмении.

Породы красноцветной свиты Западной Туркмении от вышележащих отложений отличаются повышенными значениями естественной остаточной намагниченности ($\kappa_{\text{ср}} = 20,4 \cdot 10^{-6}$ CGSM, $I_{n_{\text{ср}}} = 8,4 \cdot 10^{-6}$ CGSM. Гистограммы рис. 17 показывают, что это повышение обязано, в основном, глинам и лишь отчасти песчанникам. Глины характеризуются средними значениями $\kappa_{\text{ср}} = 21,0 \cdot 10^{-6}$ CGSM и $I_{n_{\text{ср}}} = 10,0 \cdot 10^{-6}$ CGSM, песчанники $\kappa_{\text{ср}} = 18,0 \cdot 10^{-6}$ CGSM, $I_{n_{\text{ср}}} = 4,4 \cdot 10^{-6}$ CGSM, алевролиты — $\kappa_{\text{ср}} = 14,8 \cdot 10^{-6}$ CGSM, $I_{n_{\text{ср}}} = 2,2 \cdot 10^{-6}$ CGSM. Что же касается самого распределения магнитных свойств для каждой из этих разностей, то следует отметить, что гистограммы показывают существование в каждой из них двух магнитных групп, различающихся по величине I_n . К первой относятся породы с малыми значениями I_n , не превышающими, как правило $2-3 \cdot 10^{-6}$ CGSM. Эту группу составляют почти все алевролиты, немногим более половины песчанников и 25% глин. Вторая группа характеризуется относительно высокими значениями I_n , заключенными между $5 \cdot 10^{-6}$ и $32 \cdot 10^{-6}$ CGSM. Она состоит в основном из глин, к ней относится и часть песчанников и алевролитов. По величине магнитной восприимчивости ясного деления на группы по гистограммам κ не отмечается, и вся красноцветная свита по κ более или менее однородна.

Переходя к рассмотрению гистограмм рис. 17, 18, можно заметить, что по величине магнитной восприимчивости отложения красноцветной свиты Челекена и Малого Балхана совершенно идентичны. Одинаковы не только средние значения κ ($19,6 \cdot 10^{-6}$ и $20,5 \cdot 10^{-6}$ CGSM соответственно), но и характер распределения образцов по κ : гистограммы κ имеют один и тот же вид — максимум в области значений $\kappa = 20-24 \cdot 10^{-6}$ CGSM и относительно плавное уменьшение чисел в обе стороны от него. Совершенно другая картина получается, если сравнить распределения по I_n : породы красноцветной свиты Челекена в целом гораздо сильнее остаточной намагничены, чем одновозрастные отложения Малого Балхана — здесь $I_{n_{\text{ср}}} = 10,0 \cdot 10^{-6}$ CGSM против

$4,6 \cdot 10^{-6}$ CGSM для Малого Балхана. Непосредственная причина этого различия станет ясна, если вспомнить, что глины, которые составляют большую часть группы пород с высокими значениями I_n в разрезах красноцветной свиты Малого Балхана занимают сугубо подчиненное положение, тогда как на Челекене они по общей мощности составляют почти половину обнажающейся части красноцветной свиты.

Палеогеновые отложения Западной Туркмении характеризуются большим разнообразием магнитных свойств, показывая значения восприимчивости и естественной остаточной намагниченности от нулевых и до почти максимальных из встреченных нами в Западной Туркмении $\kappa = 126,0 \cdot 10^{-6}$ CGSM, $I_n = 106,6 \cdot 10^{-6}$ CGSM. Благодаря присутствию довольно многочисленной группы сильно магнитных красных и коричневых глин средние значения κ и I_n также оказываются наивысшими — $\kappa_{\text{ср}} = 30,5 \cdot 10^{-6}$ CGSM, $I_{n_{\text{ср}}} = 19,9 \cdot 10^{-6}$ CGSM. Средние значения κ и I_n составляют: для песчаников $\kappa_{\text{ср}} = 9,8 \cdot 10^{-6}$ CGSM, $I_{n_{\text{ср}}} = 1,8 \cdot 10^{-6}$ CGSM, для глин $\kappa_{\text{ср}} = 39,2 \cdot 10^{-6}$ CGSM, $I_{n_{\text{ср}}} = 27,8 \cdot 10^{-6}$ CGSM, для мергелей и известковистых сланцев $\kappa_{\text{ср}} = 7,5 \cdot 10^{-6}$ CGSM, $I_{n_{\text{ср}}} = 1,1 \cdot 10^{-6}$ CGSM (рис. 20, 21).

Палеогеновые отложения Малого Балхана и Большого Балхана, как видно из гистограмм рис. 22, 23, резко отличаются друг от друга по своим магнитным свойствам. Это отличие выражается в том, что на Малом Балхане в разрезе этих отложений большое место занимает группа сильно магнитных глин, тогда как на Большом Балхане таких глин нет и, наоборот, широкое развитие получают весьма слабомагнитные бентонитовые глины и известковистые сланцы. Средние значения восприимчивости и естественной остаточной намагниченности: Малый Балхан — $\kappa_{\text{ср}} = 47,2 \cdot 10^{-6}$ CGSM, $I_{n_{\text{ср}}} = 34,5 \cdot 10^{-6}$ CGSM, Большой Балхан — $\kappa_{\text{ср}} = 8,6 \cdot 10^{-6}$ CGSM, $I_{n_{\text{ср}}} = 1,1 \cdot 10^{-6}$ CGSM.

Карбонатная толща пород датского яруса, сенона и турона характеризуется весьма слабой магнитностью ($\kappa_{\text{ср}} = 6,9 \cdot 10^{-6}$ CGSM, $I_{n_{\text{ср}}} = 1,3 \cdot 10^{-6}$ CGSM. Известняки здесь практически немагнитны, имея κ в пределах от $-2 \cdot 10^{-6}$ CGSM, до $6 \cdot 10^{-6}$ CGSM и I_n в пределах точности измерений равную 0. Мергели, глины и алевролиты показывают значения κ , достигающие $22 \cdot 10^{-6}$ ($\kappa_{\text{ср}} = 10,7 \cdot 10^{-6}$ CGSM), остаточная же намагниченность, как правило, не превосходит $2 \cdot 10^{-6}$ CGSM. Однако имеется небольшая группа мергелей с повышенными значениями I_n , достигающими $10 \cdot 10^{-6}$ CGSM (рис. 21).

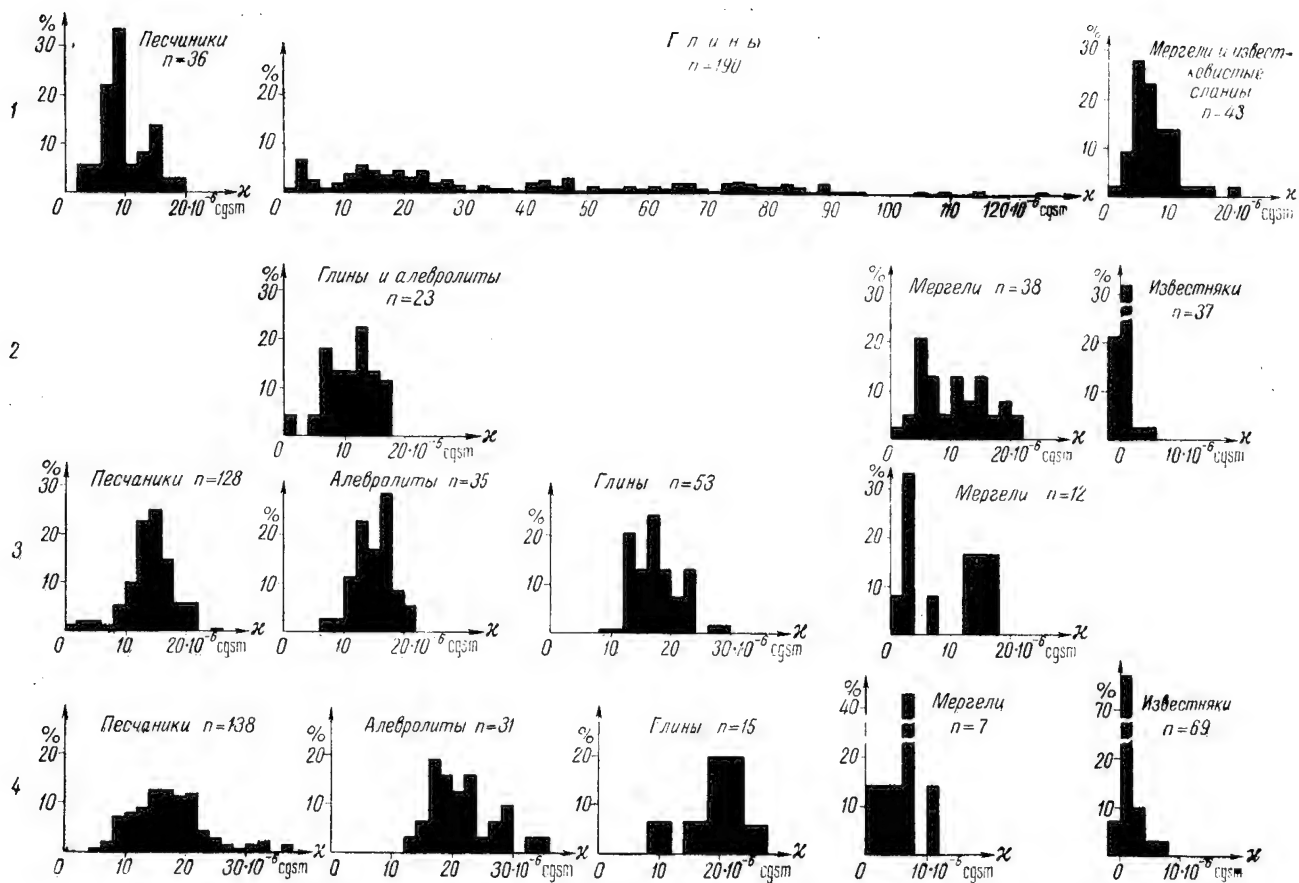


Рис. 20. Магнитная восприимчивость палеогеновых и мезозойских пород Западной Туркмении:
1 — палеоген; 2 — турон и сенон; 3 — верхний баррем, алб, альб, сеноман; 4 — юра и неоген;
 n — число изученных образцов.

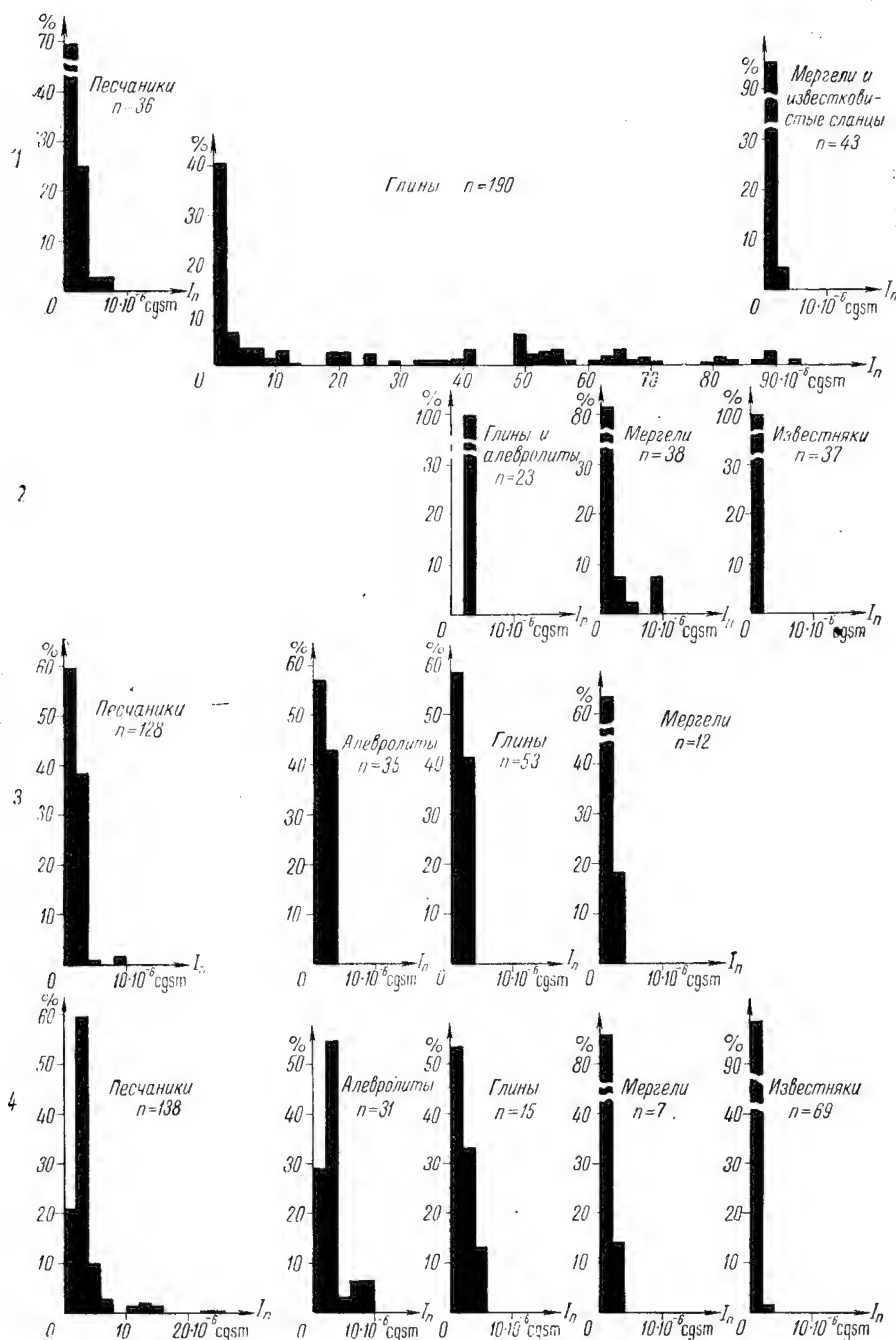


Рис. 21. Естественная остаточная намагниченность палеогеновых и мезозойских пород Западной Туркмении:

1 — палеоген; 2 — турон и сенон; 3 — верхний баррем, апт, альб, сеноман; 4 — юра и неокм;
n — число изученных образцов.

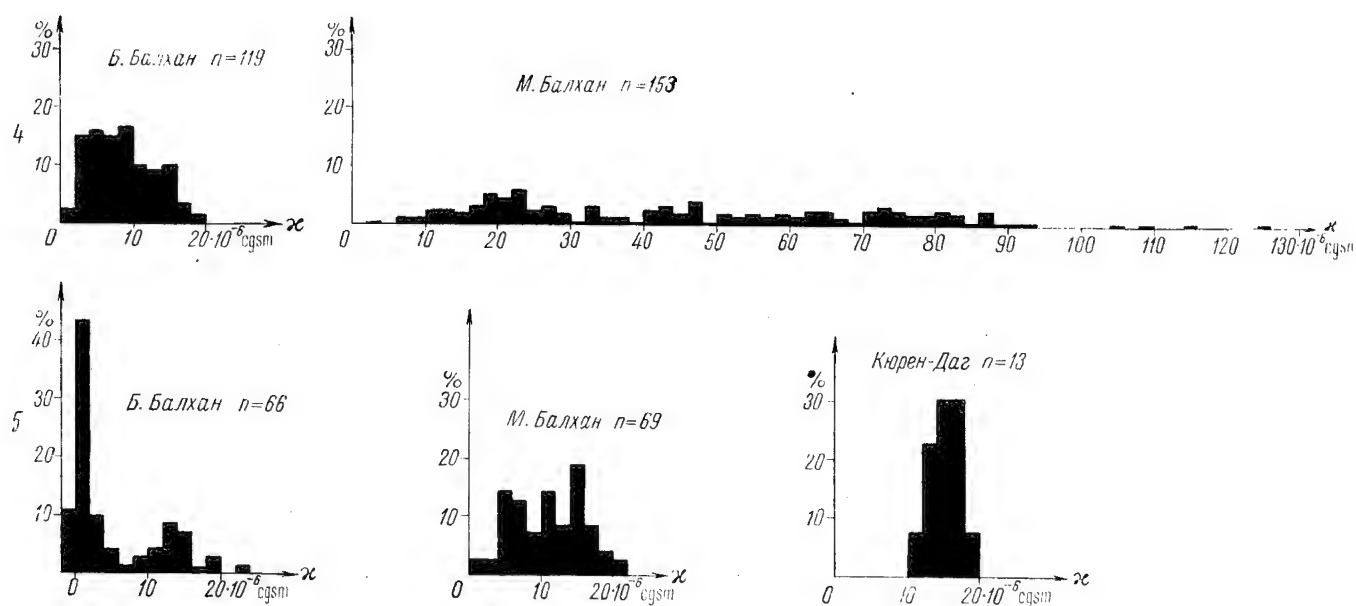


Рис. 22. Сравнение по районам магнитной восприимчивости палеогеновых и верхнемеловых отложений Западной Туркмении:

1 — палеоген; 2 — верхний мел;
 n — число изученных образцов.

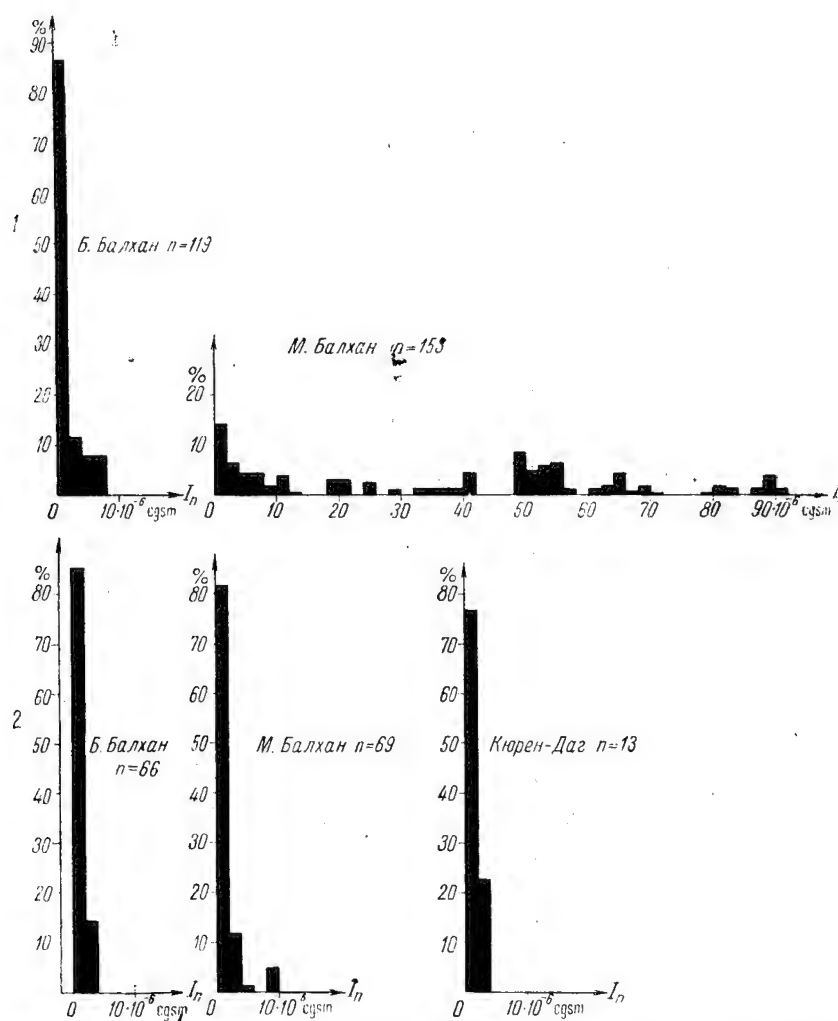


Рис. 23. Сравнение естественной остаточной намагниченности палеогеновых и верхнемеловых отложений Западной Туркмении по районам.

1 — палеоген; 2 — верхний мел;
n — число изученных образцов.

Сравнивая гистограммы распределения магнитных свойств для верхнемеловых отложений (сюда присоединен уже и сеноман) Большого Балхана, Малого Балхана и Кюрендага (рис. 22, 23), можно видеть, что в восточном направлении магнитность толщи несколько повышается (оставаясь все же низкой). Это объясняется

замещением в данном направлении немагнитных известняков мергелями. Средние значения составляют: для Большого Балхана $\kappa_{\text{ср}} = 5,0 \cdot 10^{-6}$ CGSM, $I_{n\text{ср}} = 0,5 \cdot 10^{-6}$ CGSM, для Малого Балхана — $\kappa_{\text{ср}} = 10,7 \cdot 10^{-6}$ CGSM, $I_{n\text{ср}} = 1,7 \cdot 10^{-6}$ CGSM, для Кюрендага — $\kappa_{\text{ср}} = 15,1 \cdot 10^{-6}$ CGSM, $I_{n\text{ср}} = 1,5 \cdot 10^{-6}$ CGSM.

Нижележащие отложения изучались нами только по разрезам Большого Балхана.

Мощная толща мелкозернистых песчаников, алевролитов и песчаных глин сеномана, альба, апта и верхнего баррема показывает средние значения $\kappa_{\text{ср}} = 15,1 \cdot 10^{-6}$ CGSM, $I_{n\text{ср}} = 1,7 \cdot 10^{-6}$ CGSM. Толща чрезвычайно однородна по своим магнитным свойствам: 85 % отобранных образцов имеют κ , заключенную в пределах от $10 \cdot 10^{-6}$ до $20 \cdot 10^{-6}$ CGSM, в то время как максимальное ее значение здесь — $30 \cdot 10^{-6}$ CGSM. Свыше 97 % образцов имеют естественную остаточную намагниченность, меньшую $4 \cdot 10^{-6}$ CGSM, и только среди песчаников и мергелей иногда встречаются значения до $10 \cdot 10^{-6}$ CGSM. Песчаники, алевролиты и глины имеют почти одинаковые средние значения κ и I_n : $\kappa_{\text{ср}} = 13,9 \cdot 10^{-6}$, $14,9 \cdot 10^{-6}$ и $17,4 \cdot 10^{-6}$ CGSM, $I_{n\text{ср}} = 1,9$, $1,9$ и $1,8 \cdot 10^{-6}$ CGSM соответственно. Эти значения, а также гистограммы распределения κ и I_n (рис. 20, 21) показывают, что данные разности в магнитном отношении составляют единую группу пород.

Известняковая толща неокома — верхней юры выделяется очень низкими значениями κ и I_n ($\kappa_{\text{ср}} = 1,3 \cdot 10^{-6}$ CGSM, $I_{n\text{ср}} = 0,2 \cdot 10^{-6}$ CGSM). Характер распределения пород по магнитным свойствам аналогичен таковому для карбонатов верхнего мела, однако здесь среди мергелей не встречается повышенных значений I_n . Средние значения κ и I_n по литологическим разностям составляют: мергели $\kappa_{\text{ср}} = 5,9 \cdot 10^{-6}$ CGSM, $I_{n\text{ср}} = 1,3 \cdot 10^{-6}$ CGSM; известняки $\kappa_{\text{ср}} = 1,2 \cdot 10^{-6}$ CGSM, $I_{n\text{ср}} = 0,1 \cdot 10^{-6}$ CGSM.

Терригенные отложения келловая и средней юры (мелкозернистые песчаники, алевролиты, глины и аргиллиты) показывают средние значения $\kappa_{\text{ср}} = 18,2 \cdot 10^{-6}$ CGSM, $I_{n\text{ср}} = 3,5 \cdot 10^{-6}$ CGSM. Песчаники характеризуются $\kappa_{\text{ср}} = 17,4 \cdot 10^{-6}$ CGSM, $I_{n\text{ср}} = 3,7 \cdot 10^{-6}$ CGSM, алевролиты — $\kappa_{\text{ср}} = 21,6 \cdot 10^{-6}$ CGSM, $I_{n\text{ср}} = 3,1 \cdot 10^{-6}$ CGSM, глины и аргиллиты — $\kappa_{\text{ср}} = 19,5 \cdot 10^{-6}$ CGSM, $I_{n\text{ср}} = 2,2 \cdot 10^{-6}$ CGSM. Отметим, что средние значения κ для этих разностей близки друг к другу, тогда как I_n выше у алевролитов

и, особенно, у песчаников. Обращаясь к гистограммам рис. 20, 21, можно видеть, что это объясняется наличием среди песчаников и алевролитов группы с повышенными значениями I_n — до $26 \cdot 10^{-6}$ CGSM.

Данные о средних значениях κ и I_n по возрастным подразделениям и районам можно для наглядности свести в следующую таблицку, где κ и I_n выражены в миллионах долей абсолютной системы (CGSM).

Таблица 17

Магнитные свойства осадочных пород Западной Туркмении по стратиграфическим подразделениям

Отдел, ярус, свита		Челекен		Б. Балхан		М. Балхан		Кюрендаг	
		$\kappa_{\text{ср}} \cdot 10^6$	$I_{n\text{ср}} \cdot 10^6$	$\kappa_{\text{ср}} \cdot 10^6$	$I_{n\text{ср}} \cdot 10^6$	$\kappa_{\text{ср}} \cdot 10^6$	$I_{n\text{ср}} \cdot 10^6$	$\kappa_{\text{ср}} \cdot 10^6$	$I_{n\text{ср}} \cdot 10^6$
Q	Бакинский ярус . .	18,7	10,0						
N ₂	Апшеронский ярус .	23,1	4,9					19,6	5,0
	Акчагыльский ярус .	11,2	3,2			13,8	2,7	17,3	2,4
	Красноцветная свита	19,6	10,0			20,5	4,6		
Pg	Палеоген			8,6	1,1	47,2	34,5		
Cr Cr+J J	Верхний мел			5,0	0,5	10,7	1,7	15,1	1,5
	Н. мел (кроме неокома)			15,1	1,9				
	Неоком—оксфорд . .			1,3	0,2				
	Келловей, доггер . .			18,2	3,5				

На основании изучения гистограмм распределения κ и I_n для различных литологических разностей и сводных — по возрастным подразделениям (рис. 24, 25), можно прийти к следующим выводам.

1. Осадочные породы Западной Туркмении можно разделить на несколько групп с характерным комплексом магнитных свойств (κ и I_n) — магнитных типов пород. Это деление не совпадает с делением пород по литологическим разностям: к одному и тому же магнитному типу относятся литологические различные породы, а с другой стороны, почти каждая литологическая разность распределяется по разным магнитным типам. Только известняки и

известковистые сланцы целиком относятся к одному — немагнитному типу.

2. В пределах каждого более или менее крупного возрастного подразделения (не меньше яруса) встречаются по крайней мере два магнитных типа пород.

3. Средние значения χ и I_n по возрастным подразделениям зависят от наличия или отсутствия тех или иных магнитных типов пород и соотношения между ними.

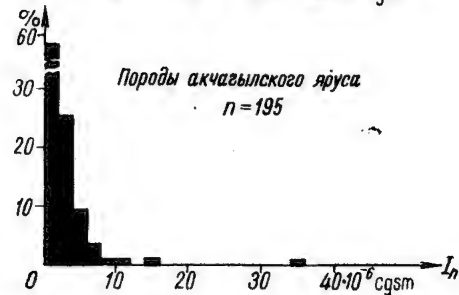
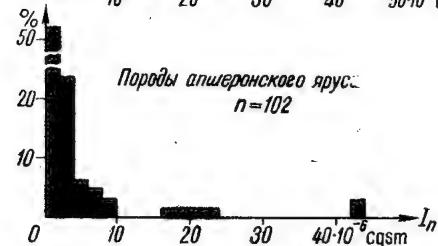
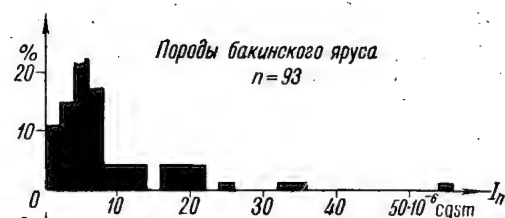
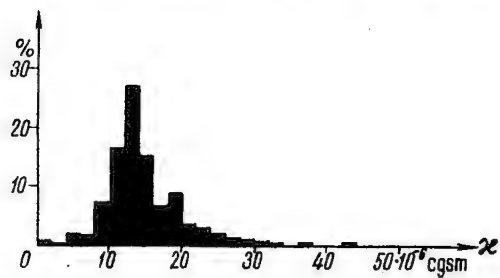
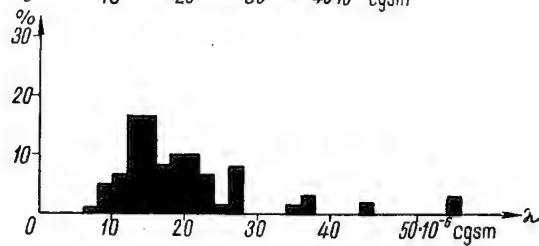
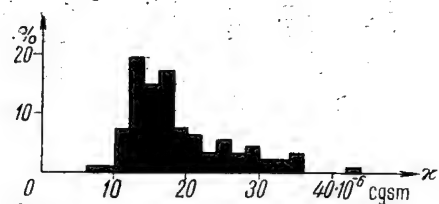
4. В разрезе осадочной толщи Западной Туркмении намечается определенная локализация пород с характерными комплексами магнитных свойств (т. е. магнитных типов пород). Особенно следует отметить: а) повышенные значения естественной остаточной намагниченности бакинских и красноцветных отложений Челекена, б) высокие значения восприимчивости и естественной намагниченности палеогеновых отложений Малого Балхана, в) резко пониженные, почти нулевые значения восприимчивости и естественной остаточной намагниченности известняковых толщ верхнего мела и неокома — верхней юры Большого Балхана, г) общее медленное понижение снизу вверх значений χ и I_n для терригенных отложений Большого Балхана, д) хорошую выдержанность магнитных свойств верхнеплиоценовых отложений в горизонтальном направлении, по-видимому, в пределах всей Прибалханской депрессии и обрамляющих ее горных сооружений.

Мы установили, что в разрезе осадочной толщи Западной Туркмении присутствует ряд типов пород, отличающихся друг от друга по своим магнитным свойствам. Чтобы выделить эти типы и охарактеризовать их, рассмотрим последовательно по каждому возрастному подразделению магнитные свойства пород различного облика, представленных в нашей коллекции.

В табл. 18 перечислены последовательно, сверху вниз, эти породы (внутри каждого возрастного подразделения — в порядке убывающей магнитности).

С другой стороны, как показано в гл. I, для того, каковы будут магнитные свойства породы, далеко не безразлично, в каком виде присутствует в породе железо. Только окислы железа и его соединения, образующие минералы группы шпинели (магнетит, напр.) являются ферромагнитными и, следовательно, могут обуславливать высокие значения восприимчивости, и, особенно естественной остаточной намагниченности породы, тогда как все остальные его соединения, как правило, парамагнитны.

Исходя из этих соображений, мы сгруппировали все опробованные образцы по их расцветке и расположили эти группы в порядке, соответствующем переходу от окрасок, характеризующих восстановительные условия, к окраскам, указывающим на окислительную среду. Хотя внутри каждой группы вариации



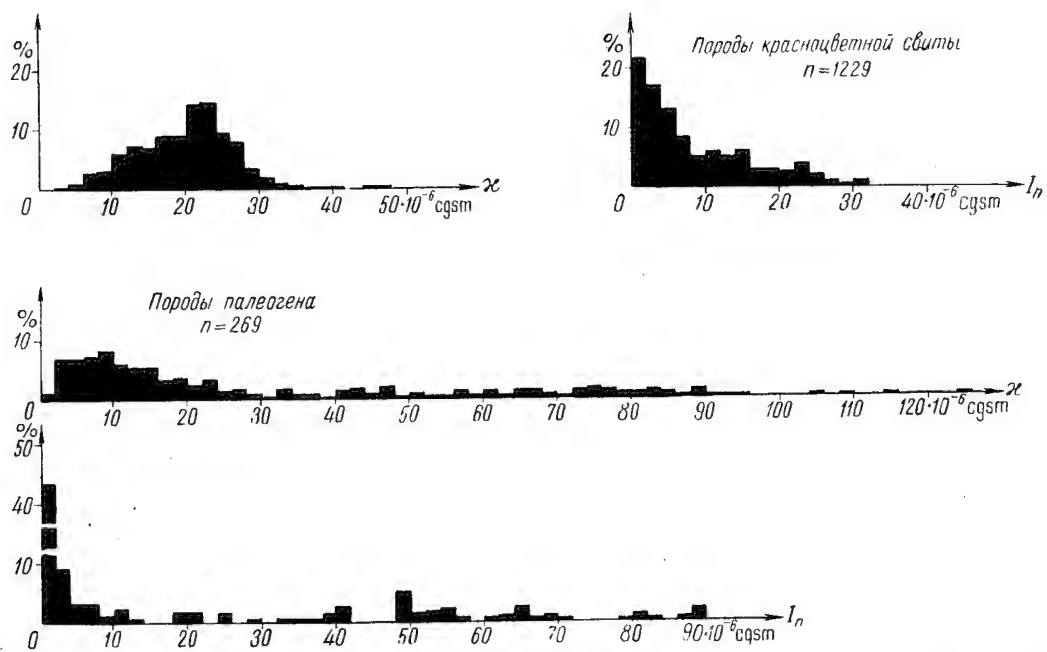


Рис. 24. Магнитные свойства кайнозойских осадочных комплексов Западной Туркмении:
 n — число изученных образцов.

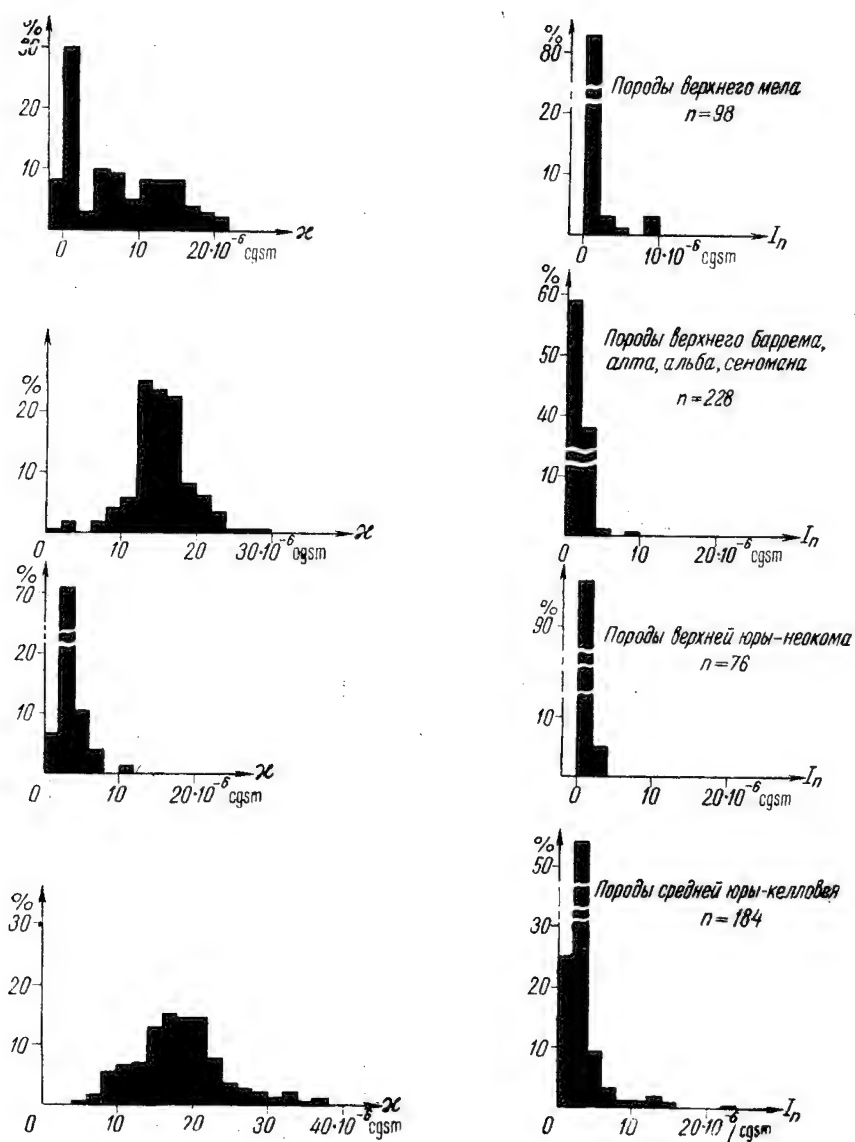


Рис. 25. Магнитные свойства мезозойских осадочных комплексов Западной Туркмении: n — число изученных образцов.

Таблица 18

Магнитные свойства осадочных пород различного литологического облика
(Западная Туркмения)

Район	Возраст	Краткая литологическая характеристика	$\chi \cdot 10^6$ CGSM			$I_n \cdot 10^6$ CGSM		
			Пределы		Среднее	Пределы		Среднее
			от	до		от	до	
Челекел	Q _{1b}	Глины розовато-коричневые, серо-коричневые и серые	7,0	43,0	18,8	0,8	55,9	10,4
	»	Алевриты серые	10,9	29,2	16,8	0,4	10,0	4,8
	N _{2ap}	Песчаник серый, тонкозернистый (сл. d ₂ по Веберу и Калицкому, 15, 1911)	104,8	105,0	104,9	43,4	43,4	43,4
	»	Глина серая, известковисто-алевритистая	13,1	44,4	23,6	1,1	18,3	5,7
	»	Глины черные	12,5	17,8	13,9	0,4	2,3	1,5
	»	Алевролиты и пески желтовато- и зеленовато-серые	8,0	11,6	9,6	0,4	1,9	1,2
	N _{2ak}	Глины известковистые, серые	15,2	23,8	19,0	11,8	17,6	14,3
	»	Глины зеленовато-серые, известковистые, слоистые	4,2	11,0	8,5	0,4	1,7	1,1
	N _{2k}	Глины и глинистые алевролиты красновато-коричневые, желтовато-коричневые и коричнево-серые	9,5	37,0	21,9	1,0	31,5	10,5
	»	Глины зеленовато- и голубовато-серые	8,9	18,5	11,2	0,2	4,8	1,3
	»	Пески и алевролиты серые . .	5,7	22,7	10,1	0,0	3,5	1,5
Кюрендаг	N _{2ak} +ap	Алевролиты и суглинки розовато-серые	12,3	33,1	23,9	1,8	11,4	5,8
	»	Глины и глинистые алевролиты коричневые	11,6	43,3	16,4	1,1	5,6	3,4
	»	Глины, алевролиты и пески зеленые и серые	8,5	19,8	15,5	0,4	2,5	1,4
	»	Сланцы известковистые белые	1,3	11,0	7,0	0,4	2,1	1,4
	Cr ₂	Песчаники и алевролиты темно-серые и зеленоватые	12,3	17,4	16,6	0,5	2,7	1,5
Малый Балхан	N _{2ak}	Глины и глинистые алевролиты розовые и светло-коричневые	11,6	30,8	15,0	0,5	37,0	3,0
	»	Песчаники и алевролиты желтовато-серые	5,7	21,7	13,2	0,7	6,4	2,9
	»	Алевролиты и глины зеленовато-серые и зеленые	8,8	14,5	10,4	0,5	3,2	0,8

Продолжение табл. 18

Район	Возраст	Краткая литологическая характеристика	$\kappa \cdot 10^6 \text{CGSM}$			$I_n \cdot 10^6 \text{CGSM}$		
			Пределы		Среднее	Пределы		Среднее
			от	до		от	до	
Малый Балхан	N ₂ k	Глины и алевролиты коричневые и красно-коричневые . .	13,2	41,4	23,2	1,6	15,4	5,1
	»	Песчаники желтовато-серые . .	16,7	136,5	28,7	3,4	27,7	6,8
	»	Микроконгломераты, песчаники и алевролиты зеленовато-серые и серые	5,9	32,9	18,3	0,4	7,8	3,7
	»	Глины и алевролиты зеленоватые	11,9	23,8	13,2	0,9	3,5	2,4
	Pg	Глины коричневые и кирпично-красные	16,2	124,9	54,8	1,9	106,6	40,5
	»	Глины и мергели зеленые . .	6,2	18,8	12,8	0,7	3,6	1,1
	Cr ₂	Мергели кирпично-красные . .	17,0	20,3	19,0	5,2	11,0	9,0
	»	Мергели, глины, алевролиты и песчаники черные, серые и зеленовато-серые	6,2	21,1	11,6	0,2	2,6	1,1
	»	Известняки и мергели белые и светло-серые	2,6	7,9	5,2	0,2	2,0	0,5
Большой Балхан	Pg	Песчаники бурые	12,7	15,8	14,3	5,8	7,1	4,3
	»	Песчаники и алевролиты серые и зеленовато-серые	3,7	18,3	3,4	0,0	2,7	1,5
	»	Глины зеленые	6,7	17,0	12,9	0,0	2,7	0,9
	»	Глины серые, бентонитовые . .	1,0	5,3	3,6	0,0	1,3	0,7
	»	Сланцы белые, известковистые	2,0	10,7	6,7	0,0	1,7	1,1
	Cr+J ₃	Песчаники серые мергелистые, плотные	12,0	20,7	18,4	2,2	9,2	4,6
	»	Песчаники, алевролиты и глины желтовато-зеленые и зеленые	8,0	36,0	14,8	0,5	5,1	1,9
	»	Глины черные	13,7	23,7	18,8	0,2	1,9	1,2
	»	Песчаники серые, кварцевые . .	0,0	10,0	5,7	0,0	2,1	1,5
	»	Известняки и светлые мергели	2,0	7,0	1,6	0,0	1,2	0,4
	J ₂	Песчаники и алевролиты коричнево-серые	10,3	28,0	19,2	1,5	25,3	6,8
	»	Песчаники охристые	8,0	23,3	15,5	0,7	14,2	3,1
	»	Песчаники и алевролиты серые и темно-серые	14,7	36,6	22,2	1,1	9,0	2,7
	»	Песчаники и глины зеленые и желто-зеленые	8,3	34,3	16,6	0,8	4,3	2,6
	»	Глины и аргиллиты черные . .	9,7	10,0	9,8	1,0	1,4	1,2

κ и I_n оказались значительными, средние величины их закономерно возрастают от зеленых пород к красным. Особенно резко зависит от цвета величина естественной остаточной намагниченности (см. рис. 26).

Зависимость магнитных свойств от цвета имеет не прямой, функциональный, а стохастический (вероятностный) характер. Это означает, что величина χ и I_n зависят не только от цвета, но и от других факторов. Объяснение этому факту простое: магнитные свойства породы должны зависеть не только от того, в виде какого минерала содержится железо, но и от концентрации этого минерала, размеров его зерен и т. п. К тому же на цвет породы, кроме железистых минералов, влияют и другие компоненты породы. Несмотря на все это, связь между цветом породы и ее магнитными свойствами довольно сильна: коэффициент корреляции между χ и цветом равен $+0,27$, а между I_n и цветом $+0,52$.

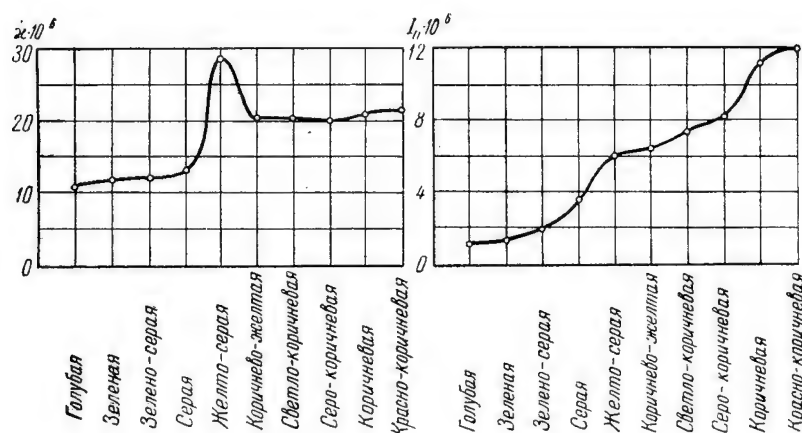


Рис. 26. Зависимость между окраской пород и их магнитными свойствами для плиоценовых отложений Западной Туркмении.

Учитывая все эти замечания, можно выделить, на основании табл. 18, семь магнитных типов пород по смешанному принципу, учитывающему как цвет породы, так и ее магнитные свойства. Из изложенного ясно, что эти типы будут являться генетическими, поскольку магнитные свойства в каждом случае будут определяться различными железосодержащими минералами. Характеристика этих типов пород дана в табл. 19.

Распределение восприимчивости, остаточной намагниченности и их отношения (I_n/χ) для каждого магнитного типа пород показано в виде гистограмм на рис. 27.

Выше, в главе I, при описании магнитных свойств минералов осадочных пород, мы показали, что магнитные свойства этих пород определяются их минералогическим составом, а также и формой, в которой встречаются те или иные минералы.

Таблица 19

Характеристика магнитных типов осадочных пород Западной Туркмении

Магнитные типы пород	Краткая литологическая характеристика	$\kappa \cdot 10^6$ CGSM			$I_n \cdot 10^6$ CGSM			I_n/κ		
		от	до	среднее	от	до	среднее	от	до	среднее
4	Глины, мергели и глинистые алевролиты, красные, красновато-желтовато- и серовато-коричневые . .	9,5	124,9	25,1	0,5	119,3	13,0	0,07	1,85	0,445
2	Алевролиты и сильно алевроитистые глины и мергели, серые	12,0	105,0	21,8	1,1	43,4	7,5	0,06	0,75	0,246
3	Песчаники и песчанистые алевролиты, желтые, желтовато-серые и серые	5,9	136,5	20,5	0,4	27,7	4,7	0,05	0,65	0,203
4	Песчаники, алевролиты, глины, аргиллиты и мергели желтовато-зеленые, зеленые темно-серые и черные . . .	3,7	36,6	14,8	0,0	9,0	1,8	0,00	0,35	0,105
5	Песчаники и алевролиты, бурые и охристые	8,0	28,0	18,0	0,7	25,3	5,7	0,05	0,93	0,232
6	Глины, алевролиты и песчаники, серовато-зеленые, голубовато-серые и голубые — вторично окрашенные компоненты пестроцветных толщ	5,7	23,8	11,4	0,0	4,8	1,3	0,00	0,35	0,103
7	Известняки, известковистые сланцы и мергели белые и светло-серые, песчаники кварцевые серые, бентонитовые глины . . .	—2,0	11,0	3,3	0,0	1,9	0,7	—	—	—

Суммарную магнитную восприимчивость породы определяет вся совокупность минералов, входящих в ее состав, как диамагнитных и парамагнитных, так и ферромагнитных, хотя наибольшую роль здесь будут играть именно ферромагнитные минералы, которые в первую очередь ответственны за повышение значений κ — магнетит и его разновидности, мартит, маггемит, гематит и лимонит. Некоторую роль в повышении κ породы могут играть и парамагнитные соединения железа такие как, например, сидерит, пирит и глинистые минералы. Наличие же естественной остаточной намагниченности целиком обусловлено присутствием

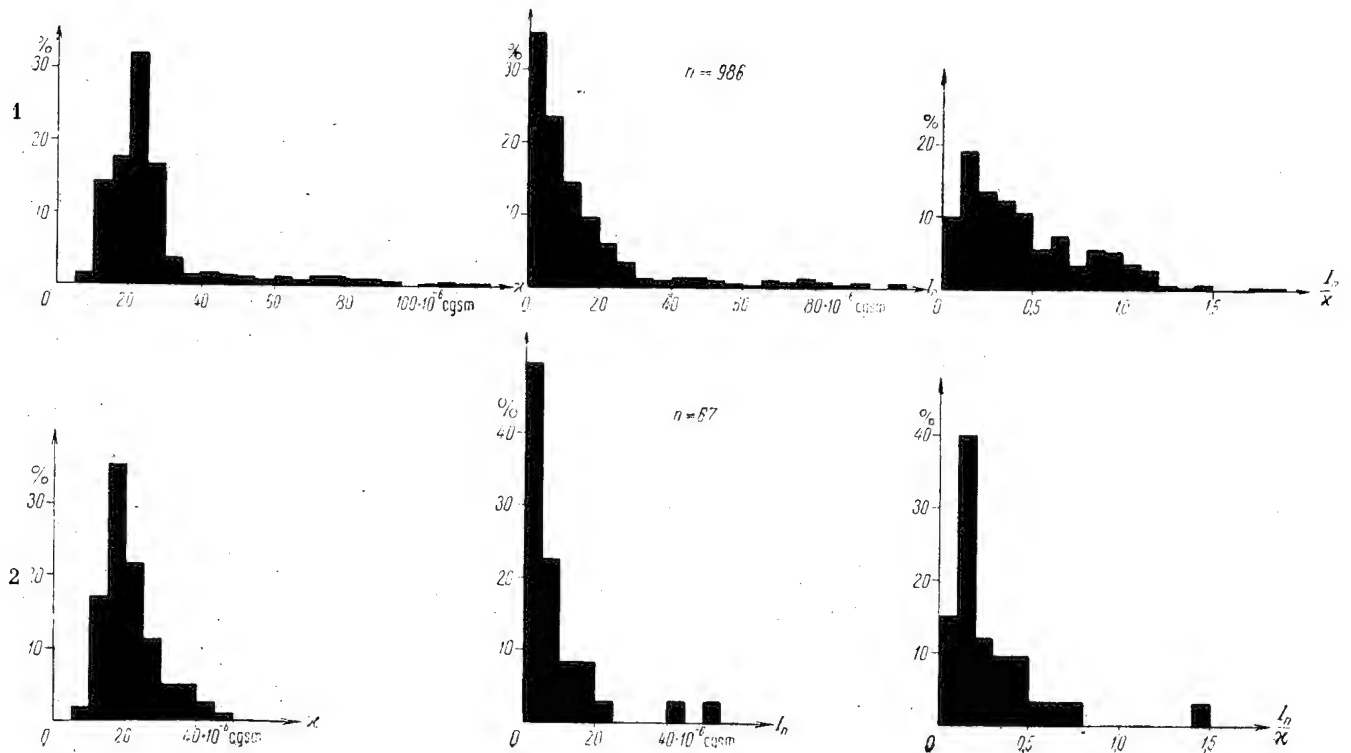
ферромагнитных минералов, причем величина ее будет зависеть не только от процентного содержания тех или иных ферромагнитных минералов, но и от того, в какой форме они находятся в породе.

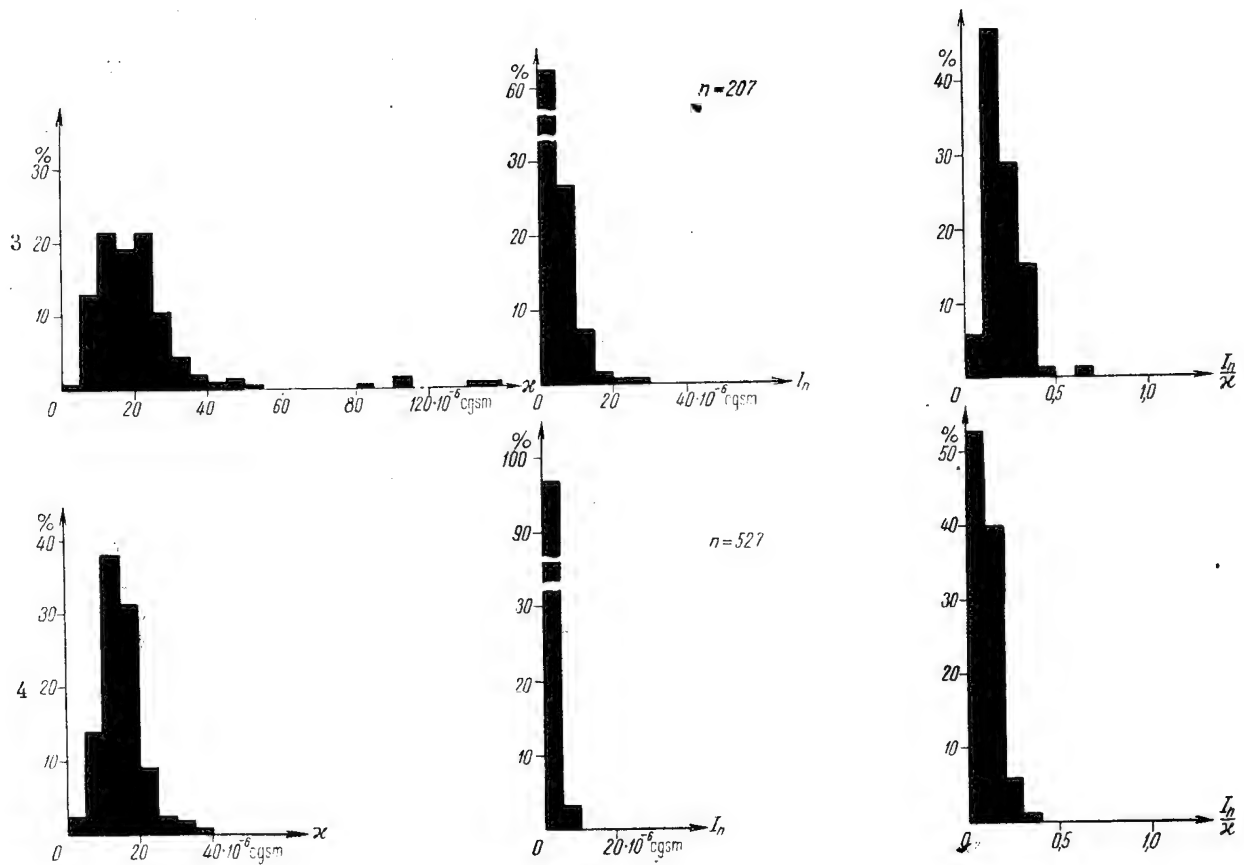
В главе I мы выделили три группы ферромагнитных составляющих осадочных пород, соответствующих различным формам ферромагнитных минералов: 1) рудные зерна магнетита и его разновидности, 2) тонкорассеянный гематит, маггемит и магнетит и 3) различные образования пирита, лимонита и сидерита.

Магнитные свойства компонентов этих групп различны. Самыми высокими значениями κ должны обладать рудные зерна магнетита, как наиболее крупные частицы наиболее магнитного минерала; затем, в порядке убывания κ , идут тонкорассеянные магнетит и маггемит, образования сидерита и пирита, и, наконец, гематит и лимонит. Высокими значениями I_n должны отличаться частицы магнетита, маггемита и, может быть, лимонита, благодаря возможной термоостаточной или «однодоменной» природе I_n и высокой коэрцитивной силе этих минералов. Отсюда можно заключить, что первая группа ферромагнитных составляющих осадочной породы должна иметь высокие значения κ и I_n , при умеренных значениях I_n/κ ; вторая, при сравнительно невысоких значениях κ , будет отличаться повышенными величинами I_n и I_n/κ , для третьей, в основном, будут характерны умеренные и иногда высокие значения κ при низких I_n и I_n/κ — только в случае лимонита соотношение между κ и I_n здесь может быть обратным.

Таким образом, по комплексу магнитных характеристик породы — κ , I_n и I_n/κ мы можем довольно уверенно судить о том, какой группе ферромагнитных составляющих обязаны в основном, наблюдаемые магнитные свойства. Окраска породы уточняет это определение, позволяя в большинстве случаев сказать, какие именно ферромагнитные минералы можно ожидать в составе породы. В результате, путем сопоставления магнитных свойств и окраски пород, образующих выделенные нами семь типов, можно для каждого типа указать, присутствие каких минералов и в какой именно форме обязаны магнитные свойства пород данного типа. Ниже мы попытаемся это сделать.

Магнитные свойства пород первого и второго типа должны, в основном определяться наличием ферромагнитных компонентов второй группы — тонкорассеянных ферромагнитных минералов. На это указывают большие величины κ и I_n — наивысшие из всех встреченных. Магнитные свойства пород первого типа, как указывает их окраска, обязаны, по всей вероятности, тонкорассеянному гематиту, а серых пород второго типа — по-видимому, тонкорассеянному маггемиту или магнетиту.





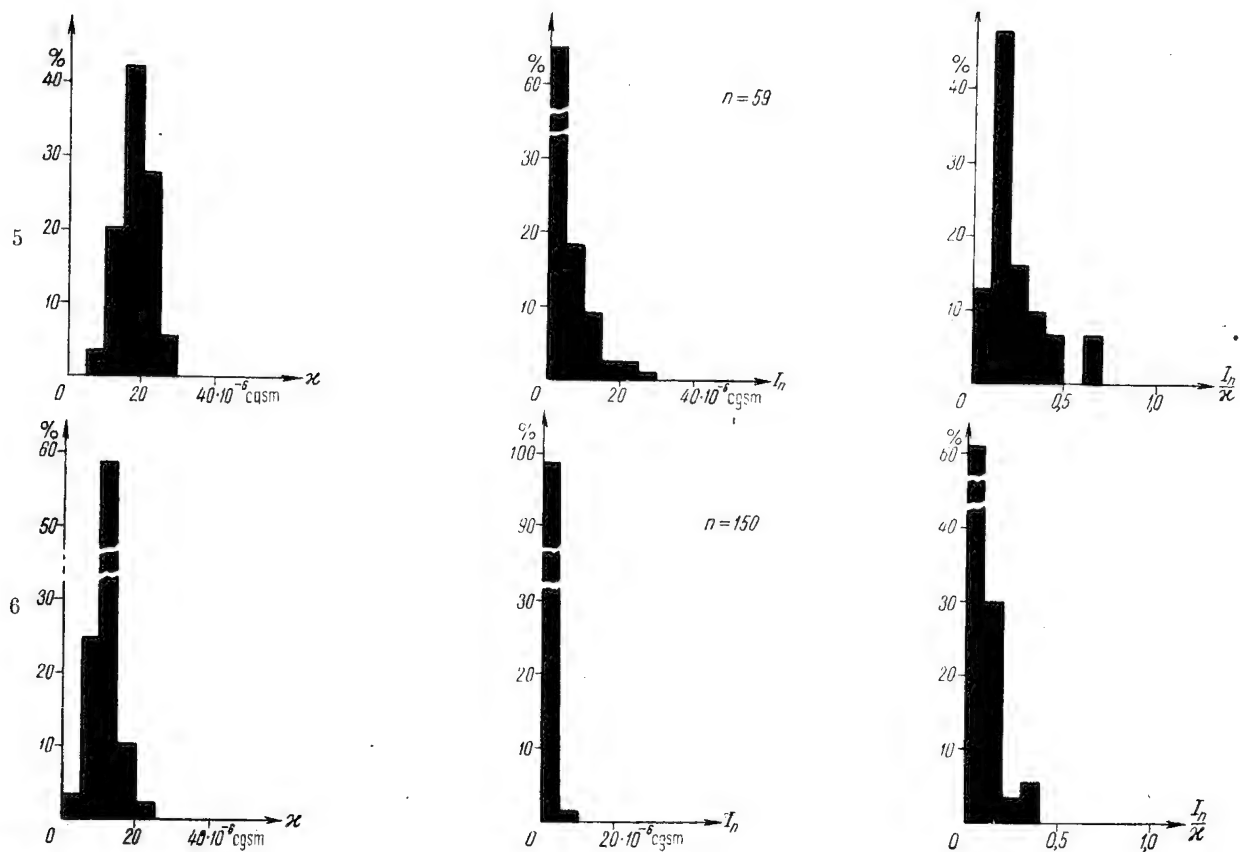


Рис. 27. Магнитная характеристика шести типов осадочных пород Западной Туркмении: n — число изученных образцов.

Третий тип осадочных пород Западной Туркмении представлен в основном песчаниками и характеризуется большими вариациями как χ , так и I_n . Значения χ здесь встречаются наибольшие из всех. Однако в среднем здесь χ и I_n значительно ниже, чем для пород первых двух групп, причем низки и значения I_n/χ . Все это хорошо согласуется с предположением, что магнитные свойства этих пород обусловлены в основном, ферромагнитными составляющими первой группы — рудными зернами магнетита, от процентного содержания которых и зависят величина χ и I_n , колеблясь в широких пределах.

Породы четвертого типа, при относительно высоких в среднем значениях χ , отличаются пониженными величинами I_n и I_n/χ . Больших значений χ и I_n здесь не встречается. Все это, по-видимому, указывает на то, что здесь магнитные свойства в значительной степени определяются парамагнитными минералами. Для зеленых пород это может быть глауконит, для темно-серых и черных — сидерит. Естественная остаточная намагниченность, когда она имеется, обязана, по-видимому, ферромагнитным примесям в этих минералах. В некоторых случаях, возможно, играют роль и рудные зерна магнетита.

Пятый и шестой типы представлены породами с изменениями, которые можно классифицировать как «явно вторичные» — в первом случае в окислительной, а во втором — в восстановительной среде. Породы пятого типа, при умеренных значениях χ , часто отличаются повышенными значениями I_n и I_n/χ , что указывает на ферромагнитную природу их магнитных свойств. Окраска этих пород говорит о том, что основную роль здесь должен играть лимонит и, может быть, отчасти гематит. Породы шестого типа — это, в основном, вторично измененные породы первого типа, потерявшие свою первоначальную красную окраску, и, следовательно, лишившиеся гематита. Эти породы имеют, по сравнению с породами первого типа, очень низкие значения I_n , тогда как χ уменьшается не в такой сильной степени. Природа χ и I_n здесь, по-видимому, носит смешанный характер; в образовании общей восприимчивости участвуют остатки гематита, парамагнитные соли железа — продукты его изменения и сохранившиеся рудные зерна, если они имелись; первый и последний из этих компонентов ответственны также и за наличие естественной остаточной намагниченности.

Седьмой тип пород характеризуется очень низкими значениями χ и I_n . Здесь магнитные свойства породы определяют, в основном, породообразующие минералы — диамагнитные (кальцит) и слабо парамагнитные (кварц, глинистые минералы). Небольшие величины естественной остаточной намагниченности, появляющиеся иногда в этих породах, вызваны следами ферромагнитных минералов.

§ 6. Вектор естественной остаточной намагниченности осадочных пород Западной Туркмении и древнее магнитное поле Земли

Общие закономерности распределения направлений I_n

Естественная остаточная намагниченность изученных пород, как было показано в предыдущем разделе главы, варьирует по своей величине в очень широких пределах. Это связано не только с различным содержанием ферромагнитных минералов в породах, но также и с тем, в какой именно форме присутствуют эти минералы. Нами было выделено семь магнитных типов пород; естественная остаточная намагниченность каждого такого типа связана с различными минералами, возникла на разных стадиях формирования пород и должна была иметь различную судьбу. Все это не могло не сказаться также и на направлении вектора естественной остаточной намагниченности, обусловив его различное и зачастую сложное содержание.

Даже при беглом просмотре стереограмм (рис. 28 и следующие) можно прийти к заключению, что направления векторов естественной остаточной намагниченности настолько разнообразны, что встречаются почти любые значения D и J . Однако при более внимательном рассмотрении можно заметить, что очень часто вектора естественной остаточной намагниченности группируются вокруг трех преимущественных направлений: первого — близкого к современному направлению магнитного поля Земли (с учетом поправки за тектонический наклон слоев), второго — ему противоположного и третьего — направления, соответствующего намагничиванию в современном магнитном поле Земли, уже после формирования структур. Однако часто встречаются и промежуточные направления, а также — «дикие», как будто бы совершенно произвольные.

Рассматривая стереограммы (рис. 28 и следующие), можно прийти к выводу, что каждое возрастное подразделение отличается своим, только ему присущим, распределением направлений векторов естественной остаточной намагниченности.

Нетрудно заметить, что это различие определяется не только возрастом пород, но и такими факторами, как литологический состав отложений и тем, в какую сторону и под каким углом наклонены слои. Воздействие этих факторов на направление вектора естественной остаточной намагниченности возможно только в том случае, когда естественная остаточная намагниченность их частично или полностью нестабильна во времени. Нестабильность эта представляет собой для целей корреляции отложений крайне нежелательное явление, которое должно сильно затруднять сопоставление разрезов, если не найти способа его учитывать.

Единственный же мыслимый в настоящее время надежный путь учета нестабильности — выявление полностью нестабильных пород, исключение их из рассмотрения и оперирование только теми данными, которые получены при изучении стабильных пород, с осторожным привлечением данных по породам частично нестабильным. Такой отбор данных необходим не только при решении задач корреляции и расчленения осадочных толщ, но и при решении любых других вопросов, связанных с восстановлением древнего магнитного поля Земли.

Таким образом, для получения материалов, которые могут быть использованы с целью корреляции и расчленения осадочных толщ, необходимо уметь определять степень «засоренности» изучаемого разреза нестабильными, т. е. перемагнитченными породами, выявлять стабильные породы и четко выделять данные, которые характеризуют состояние и изменение магнитного поля Земли в эпоху отложения осадков.

Что именно в каждом данном случае отражает вектор естественной остаточной намагнитченности породы, можно судить только на основании совместного анализа данных, полученных из двух источников: сопоставления направления вектора I_n с элементами залегания пласта и указаний на характер носителей естественной остаточной намагнитченности породы.

Однако прежде чем приступить к этой работе, необходимо сделать ряд выводов, касающихся природы естественной остаточной намагнитченности для каждого из семи выделенных нами магнитных типов пород.

Породы первого и второго типов — красные, коричневые и серые глины, мергели и алевролиты — пользуются широким распространением среди палеогеновых отложений Малого Балхана, отложений красноцветной свиты Челекена, акчагыльских, апшеронских и бакинских отложений из всех изученных районов. Довольно часто они встречаются среди красноцветов Малого Балхана и лишь изредка — в меловых отложениях Малого и Большого Балхана. Естественная остаточная намагнитченность пород этих типов связана, как уже указывалось, по-видимому, главным образом с тонкорассеянными частицами гематита, магнетита и магнетита. Естественная остаточная намагнитченность этих частиц, если они имеют обломочное происхождение, является остатком термоостаточной намагнитченности, приобретенной еще в составе материнских пород, или же, при достаточной дезинтеграции, имеет «однодоменную» природу. Последнее справедливо и для частиц, выпавших из коллоидных растворов. Возникновение естественной остаточной намагнитченности пород обоих типов связано с ориентацией магнитных моментов этих частиц при образовании осадка в направлении земного магнитного поля той эпохи. Мы уже указывали на высокую магнитную стабиль-

ность главных носителей естественной остаточной намагниченности рассматриваемых пород. Все же следует отметить, что в ряде случаев тонкорассеянные частицы гематита, маггемита и магнетита могли и не сохранить первоначальное направление I_n (см. гл. I). Кроме того, в породах могут присутствовать и другие ферромагнитные составляющие, магнитно нестабильные во времени.

Резюмируя, можно сказать, что породы первого и второго типов могут быть магнитностабильными и, по всей вероятности, в очень многих случаях направление вектора естественной остаточной намагниченности этих пород есть направление вектора магнитного поля Земли в данной точке в эпоху образования осадка. Широкое распространение пород этих типов в пределах Западной Туркмении является основной предпосылкой перспективности применения палеомагнитного метода для корреляции и расчленения отложений, слагающих эту территорию. Однако необходимо учитывать, что в ряде случаев, даже при отсутствии вторичных изменений, эти породы могут оказаться частично перемагниченными.

Изложенное хорошо иллюстрируется стереографическими проекциями (см. рис. 28—31, 36а, 37б, 39), где приведены направления I_n для пород первого и второго магнитных типов. Здесь представлены породы различной магнитной стабильности — от почти стабильных (красноцветные глины Челекена) до нестабильных в значительной степени (палеогеновые коричневые и красные глины Малого Балхана).

Естественная остаточная намагниченность пород третьего типа, представленного, в основном, желтыми и серыми песчаниками, связана, как мы уже указывали, с рудными зёрнами магнетита и его разновидностей в составе песчано-алевритовой фракции. При отложении осадка эти зёрна в статистическом среднем располагались своими магнитными моментами в направлении земного магнитного поля этой эпохи. Однако многодоменное строение рудных зёрен сильно повышает вероятность перемагничивания их в направлении современного земного магнитного поля и можно предполагать, что породы третьего типа очень часто будут оказываться частично или полностью перемагниченными. Это подтверждается стереографической проекцией рис. 36б, которая характеризует направление естественной остаточной намагниченности желтых и серых песчаников красноцветной свиты Малого Балхана. В этих отложениях породы третьего типа широко распространены.

Породы четвертого типа, представленные зелеными, темно-серыми и черными песчаниками, алевролитами, глинами и мергелями, почти нацело слагают терригенную толщу сеномана — верхнего баррема Большого Балхана и довольно широко распростра-

нены во многих других изученных отложениях. Естественная остаточная намагниченность этих пород, в том случае, когда она имеется, связана, по-видимому, с примесями окислов железа в парамагнитных минералах, а иногда также и с рудными зернами магнетита. Очевидно, здесь вектор I_n лишь очень редко может совпадать по направлению с вектором земного магнитного поля эпохи образования осадка. На круговых диаграммах породы четвертого типа почти не получили отражения, так как в громадном большинстве случаев их естественная остаточная намагниченность была меньше $3 \cdot 10^{-6}$ CGSM. Все же ряд точек на проекциях (см. рис. 29б и 39) соответствуют образцам пород этого типа; во всех случаях они указывают на частичное или полное переманчивание.

Породы пятого типа — бурые и охристые песчаники и алевролиты — встречаются среди палеогеновых и юрских отложений Большого Балхана. Естественная остаточная намагниченность этих пород может быть связана как с лимонитом вторичного происхождения, так и с сохранившимися рудными зернами магнетита, часто, вероятно, мартитизированными. Это определяет малую вероятность того, что здесь можно встретить такие образцы, вектор естественной остаточной намагниченности которых отражает древнее магнитное поле Земли. Стереографические проекции рис. 37 а и 41 показывают, что отложения, где встречаются породы пятого типа, частично или полностью переманчивены в современном земном магнитном поле.

Шестой тип пород образуют вторично окрашенные компоненты пестроцветных толщ — красноцветной свиты Челекена и палеогена Малого Балхана — зеленые, зеленовато-серые и голубоватые глины, алевролиты и алевролитистые песчаники. Эти породы подверглись вторичным изменениям, выразившимся в уничтожении окислов железа, в том числе и в первую очередь — тонкорассеянного гематита, с которым была связана стабильная остаточная намагниченность. Наблюдаемая в настоящее время естественная остаточная намагниченность связана здесь, очевидно, с сохранившимися частицами окислов (а сохраниться могли, в первую очередь, наиболее крупные из них), вторичными продуктами их изменения, а также с рудными зернами, если они имелись. Таким образом, естественная остаточная намагниченность этих пород в настоящее время, как правило, уже не имеет никакого отношения к древнему магнитному полю Земли (рис. 32).

Седьмой тип пород образуют весьма слабомагнитные известняки, мергели, глины и песчаники, почти не имеющие в своем составе соединений железа. Естественная остаточная намагниченность здесь в подавляющем большинстве случаев практически равна нулю. Породы этого типа полностью слагают известняко-

вые толщи верхнего мела и неокома — верхней юры Большого Балхана и встречаются также в верхнемеловых отложениях Малого Балхана.

Обратимся непосредственно к изложению данных, касающихся направления вектора естественной остаточной намагниченности осадочных пород Западной Туркмении.

Четвертичные и верхнемиоценовые отложения

Бакинские отложения Челекена представлены в нашей коллекции главным образом розовато-коричневыми, серовато-коричневыми и серыми глинами. Эти глины обычно довольно сильно

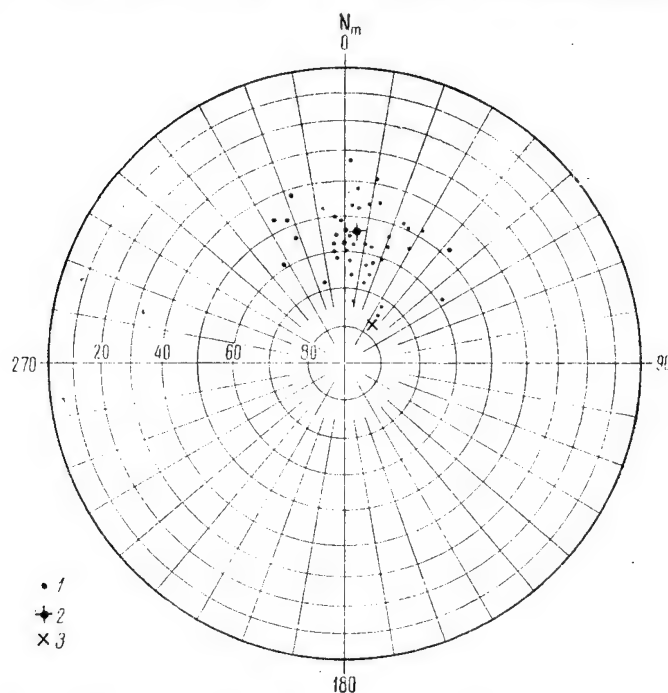


Рис. 28. Направление естественной остаточной намагниченности отложений бакинского яруса (Q_s) Челекена:

1 — направления I_n , спроектированные на нижнюю полусферу; 2 — среднее направление I_n ; 3 — направление перематничивания.

магнитны ($I_{n\text{ср}} = 10,4 \cdot 10^{-6} \text{CGSM}$) и принадлежат к первому и второму магнитным типам. Все образцы показывают согласные между собой значения склонения и наклонения вектора остаточной намагниченности (рис. 28); средние их величины ($D_{\text{ср}} = 11$,

$J_{\text{ср}} = 54$) близки к современным значениям магнитного склонения и магнитного наклона ($D_0 = 5$, $J_0 = 58$). Сильная магнитность, принадлежность пород к стабильным магнитным типам, малый разброс векторов естественной остаточной намагниченности и невозможность объяснения наблюдаемого направления I_n намагничиванием в современном магнитном поле Земли (пласты падают на ЮВ 141 под углами $10-40^\circ$) говорят о том, что полученные значения $D_{\text{ср}}$ и $J_{\text{ср}}$ есть элементы древнего магнитного поля Земли в данной точке в момент отложения этих осадков, т. е. в бакинский век. Отметим один очень важный факт: ни один образец бакинских отложений не показал обратной намагниченности. Не было обнаружено их и среди изученных нами пород более молодого—нижнехазарского возраста, где 20 образцов, собранных на Челекене, дали $D_{\text{ср}} = 2$, $J_{\text{ср}} = 53$.

Апшеронский ярус ($N_{\text{ар}}$) на южном крыле Челекенской складки представлен только своим нижним и нижней частью среднего подъяруса. Эта толща представлена в коллекции образцами, отобранными по всей колонке парами через каждые 15—20 м. Серые и коричневатые-серые, сильно алевритистые глины и алевриты, относящиеся к первому и второму магнитным типам, по направлению естественной остаточной намагниченности резко делятся на две группы. Для первой $D_{\text{ср}} = 1$, $J_{\text{ср}} = 41$, а для второй — $D_{\text{ср}} = 159$, $J_{\text{ср}} = -24$ (рис. 29 а). Стереограммы показывают резкое несоответствие направлений I_n этих групп направлению перемангничивания. Магнитная стабильность и принадлежность пород к первому и второму магнитным типам указывают на то, что полученные значения D и J есть элементы двух состояний земного магнитного поля в нижне- и среднеапшеронское время. Черные и темно-серые глины апшерона обнаружили частичную или полную нестабильность I_n (рис. 29 б).

Интересно отметить, что низы и самые верхи толщи намагничены нормально, тогда как вся средняя, большая часть колонки занята обратно намагниченными породами (направление частично перемангниченных образцов здесь также указывает на то, что первоначально они были намагничены обратно).

Апшеронские отложения изучались нами также на Кюрендаге, где они представлены, по Г. И. Попову [1956] своей средней частью. Здесь развиты преимущественно светло-коричневые алевритистые глины и серые алевриты, которые также можно отнести к первому и второму магнитным типам. По направлению естественной остаточной намагниченности здесь выделяются две группы: с $D_{\text{ср}} = -10$, $J_{\text{ср}} = 36$ и $D_{\text{ср}} = 188$, $J_{\text{ср}} = -45$. Нормально и обратно намагниченные образцы по колонке здесь группируются в чередующиеся друг с другом зоны нормальной и обратной намагниченности. Однако необходимо отметить, что природа этого чередования в настоящее время не может счи-

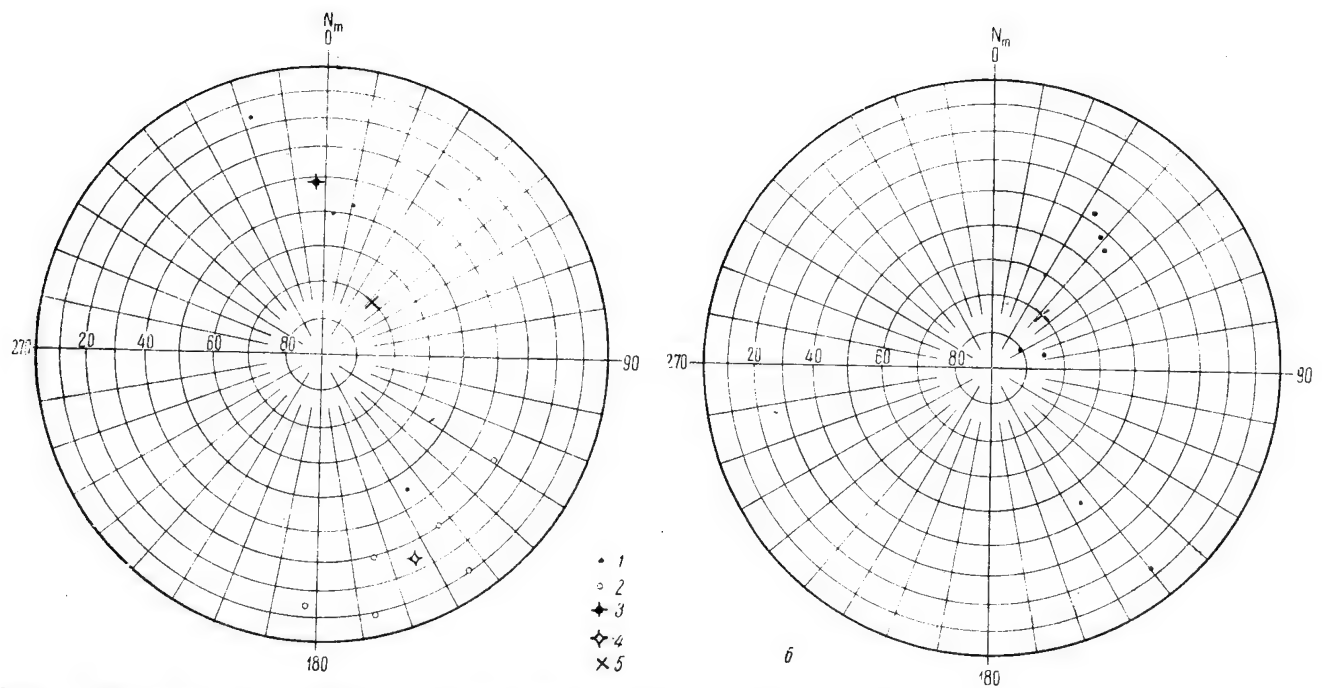


Рис. 29. Направление естественной остаточной намагниченности отложений апшеронского яруса Челекена: а) серые и коричнево-серые глины и алевроиты, б) черные глины.
 1 — направления I_n , спроектированные на нижнюю полусферу; 2 — направления I_n , спроектированные на верхнюю полусферу;
 3 — среднее направление I_n для векторов, проектирующихся на нижнюю полусферу; 4 — среднее направление I_n для векторов, проектирующихся на верхнюю полусферу; 5 — направление перемангничивания.

таться установленной, так как мы имеем материал только по разрезу с северным падением слоев и направление намагниченности группы «нормально» намагниченных образцов лежит слишком близко, как показывает стереограмма рис. 30а к направлению перемагничивания. Это заставляет пока очень осторожно подходить к сопоставлению магнитных зон этих отложений с зонами, выделенными в апшероне Челекена, так как неизвестно, в какой степени первые обусловлены состоянием магнитного поля Земли в апшеронский век. Несомненно, однако, что данные по Кюрендагу указывают на существование обратного земного магнитного поля в апшеронский век (наряду с нормальным) и в этом смысле полностью согласуются с данными по Челекену. Найденные элементы этого поля, как видно из сравнения средних значений D и J , очень близки для этих двух районов.

Акчагыльские отложения (N_{2ak}) Челекена представлены у нас только образцами, отобранными из самой нижней их части. Из них только три образца серой алевролитистой глины относятся ко второму магнитному типу и резко выделяются из остальных, практически немагнитных образцов, своей сравнительно сильной магнитностью ($I_{n_{cp}} = 14,3 \cdot 10^{-6}$ CGSM). Здесь $D_{cp} = 8$, $J_{cp} = 51$. Это направление лежит далеко от направления перемагничивания (слои падают на север под углом 30°) и, по-видимому, приблизительно совпадает с направлением древнего магнитного поля в начале акчагыльского века.

Более полные разрезы акчагыла были изучены нами на Малом Балхане и Кюрендаге.

На Малом Балхане акчагыл сложен главным образом розовыми и светло-коричневыми глинами, которые можно отнести к первому магнитному типу. Однако следует отметить, что эти породы в целом значительно светлее окрашены и менее магнитны, чем характерные породы этого типа. Как показывает рис. 30б, образцы рассматриваемых пород обнаруживают самые различные степени стабильности — от полностью нестабильных, которым отвечают точки, локализующиеся близ направления перемагничивания до существенно стабильных. Несмотря на частичную нестабильность I_n , образцы показывают ясную тенденцию к разделению на две группы с противоположными направлениями I_n : область, занятая на стереограмме точками, сильно вытянута в направлении север—юг. Если исключить точки, лежащие близ направления перемагничивания, то средние значения склонения и наклонения для этих групп будут: $D_{cp} = -15$, $J_{cp} = 40$ и $D_{cp} = 173$, $J_{cp} = -3$. Характер распределения точек на стереограмме показывает, что на последние цифры сильно повлияли частично перемагниченные образцы. Необходимая поправка была введена с помощью круга перемагничивания: точка (D_{cp} , J_{cp}) была про-

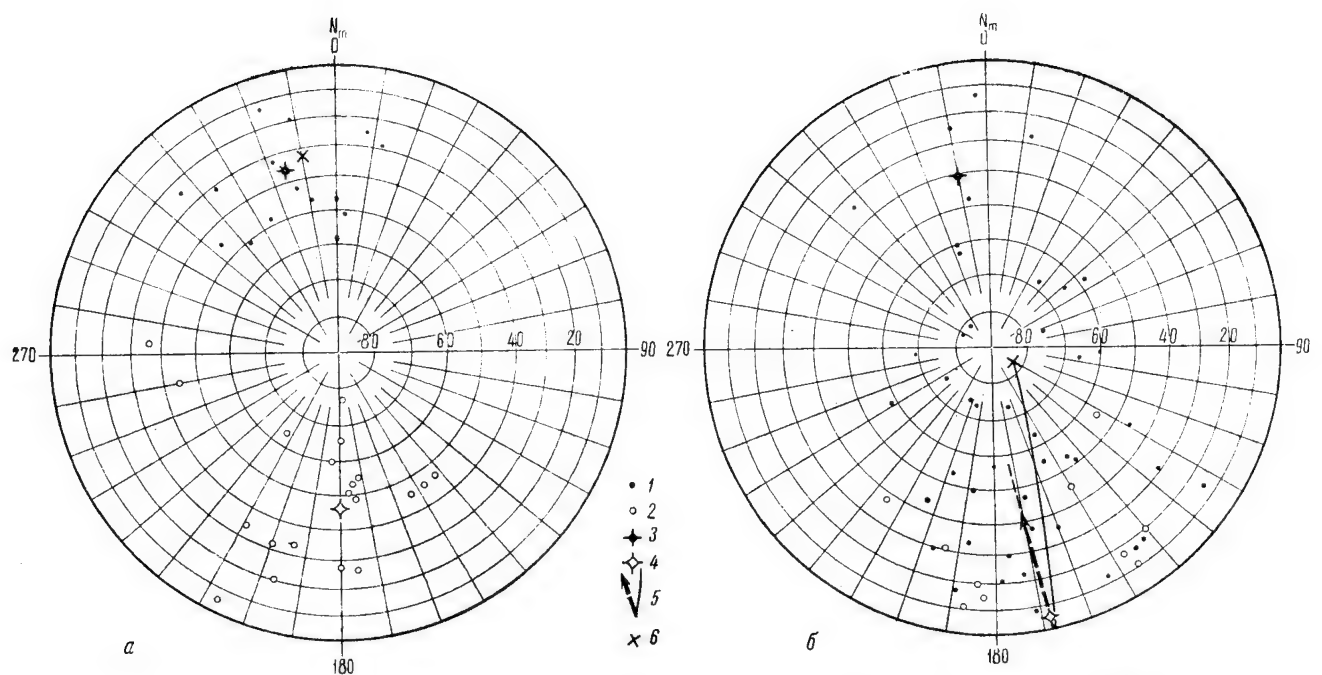


Рис. 30. Направление естественной остаточной намагниченности верхнеплейстоценовых отложений:
 а) акчагыльские и апшеронские отложения Кюрендага, б) акчагыльские отложения Малого Балхана.
 1 — направления I_n , спроектированные на нижнюю полусферу; 2 — направления I_n , спроектированные на верхнюю полусферу;
 3 — среднее направление I_n для группы нормально намагниченных пород, проекция на нижнюю полусферу; 4 — среднее направление I_n для группы обратно намагниченных пород, проекция на верхнюю полусферу; 5 — проекция круга перемангничивания и среднее направление I_n , исправленное с учетом частичного перемангничивания; 6 — направление перемангничивания.

двинута вдоль круга до уровня группы точек, наиболее удаленных от направления перемагничивания, которые, по всей вероятности, соответствуют стабильным обратно намагниченным образцам. Полученные значения $D_{\text{ср}} = 176$, $J_{\text{ср}} = -41$ можно считать приближенными характеристиками первоначального направления I_n для группы обратно намагниченных пород.

Нормально и обратно намагниченные образцы локализуются в разрезе акчагыла определенным образом: в самых низах и в верхах толщи наблюдаются нормальные направления I_n , а средняя, большая часть ее занята обратно намагниченными породами.

На Кюрендаге средняя часть разреза акчагыльского яруса также представлена светло-коричневыми глинами первого магнитного типа. Эти глины намагничены обратно ($D_{\text{ср}} = 184$, $J_{\text{ср}} = -49$). Нижняя часть разреза и верхи сложены почти немагнитными породами.

Подчеркиваем тождественность изменений направления по всем изученным разрезам. Эта тождественность проявляется не только в пределах какого-либо одного района — Малого Балхана или Кюрендага (где было изучено по два разреза), но и по всей исследованной территории. Учитывая это обстоятельство, а также принадлежность пород к первому магнитному типу и возможность выделения данных, относящихся к магнитностабильным образцам, можно сделать следующие выводы: 1) магнитное поле Земли, имея в начале акчагыльского века знак современного поля, затем претерпевает инверсию и в течение большей части века остается обратным, снова сменяясь нормальным в конце акчагыла; 2) найденные величины $D_{\text{ср}}$ и $J_{\text{ср}}$ являются приближенными значениями элементов земного магнетизма в Западной Туркмении в то время — для двух состояний земного магнитного поля.

Красноцветная свита

Красноцветная свита Челекена наиболее богато представлена в нашей коллекции — третьей частью всех отобрапных образцов. Породы, слагающие эту свиту, резко делятся на две группы. Первую составляют сильно магнитные глины и алевролиты красных и коричневых тонов, относящиеся к первому магнитному типу. Все они показывают направления вектора естественной остаточной намагниченности, ни в какой степени не согласующиеся с предположением о перемагничивании этих пород в современном земном магнитном поле (рис. 31) за исключением нескольких образцов красно-коричневых глин в средней части разреза, по-видимому, частично перемагниченных. Ко второй группе относятся слабомагнитные вторично окрашенные серые, голубоватые и зеленые глины, алевролиты и пески, принадлежащие к шестой магнитной группе. Эти породы показывают направления вектора

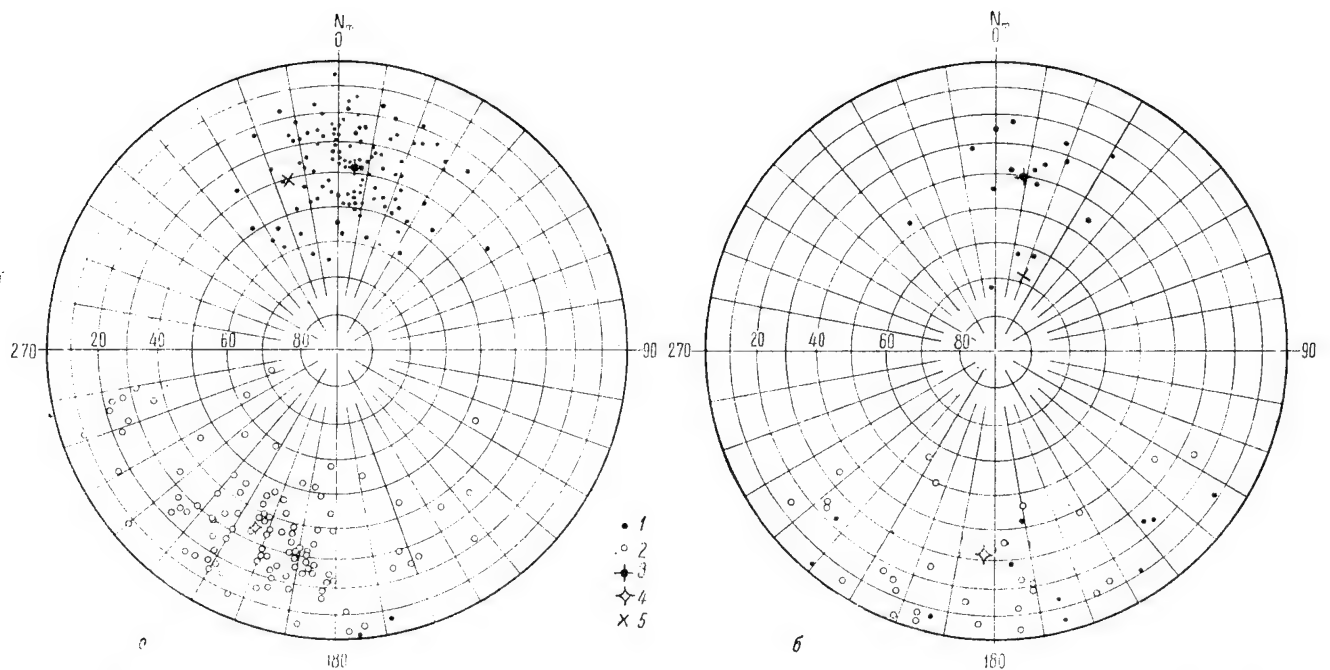


Рис. 31. Направление естественной остаточной намагниченности красноцветных глин отложений красноцветной свиты Челекена:

а) северо-западное падение пластов, б) юго-восточное падение пластов.

1 — направления I_n , спроектированные на нижнюю полусферу; 2 — направления I_n , спроектированные на верхнюю полусферу; 3 — среднее направление I_n для группы нормально намагниченных пород; проекция на нижнюю полусферу; 4 — среднее направление I_n для группы обратно намагниченных пород; проекция на верхнюю полусферу; 5 — направление перемангничивания.

естественной остаточной намагниченности, соответствующие полному перемagnetиванию в современном земном магнитном поле (рис. 32). По вполне понятным причинам мы их исключим из дальнейшего рассмотрения.

Обратимся к породам первой группы, характеризующимся стабильностью естественной остаточной намагниченности. Характер изменения вектора естественной остаточной намагниченности

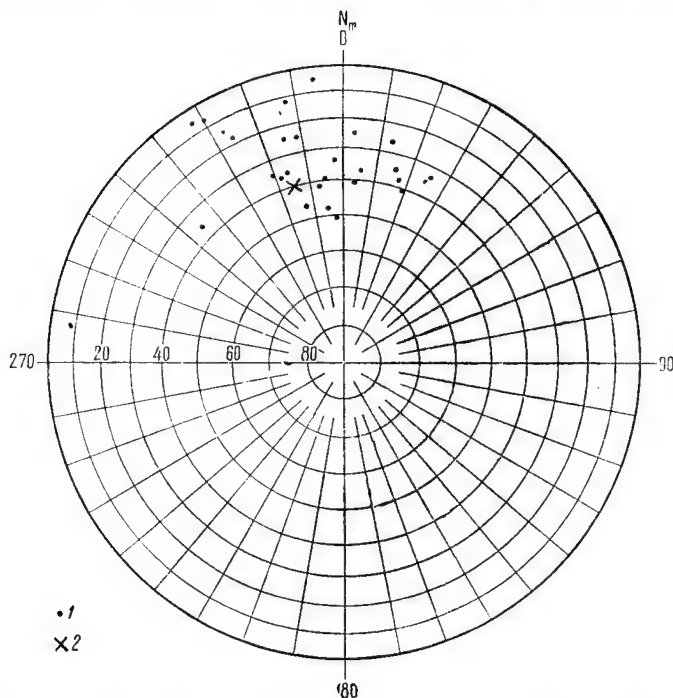


Рис. 32. Направление естественной остаточной намагниченности серых, зеленовато- и голубовато-серых песков и глин красноцветной свиты Челекена: 1 — направления I_n , спроектированные на нижнюю полусферу; 2 — направление перемagnetивания.

в вертикальном направлении по каждому из пяти изученных разрезов красноцветной свиты Челекена отражен на графиках изменения D и J по этим разрезам (см. рис. 45 и 46).

Сопоставление этих графиков будет проведено в следующем разделе главы. Сейчас же отметим некоторые весьма важные общие факты, относящиеся к породам первой группы.

1. Вектора естественной остаточной намагниченности группируются вокруг двух преимущественных направлений — одного, соответствующего магнитному полю в момент образования

осадка, близкому к современному земному, а другого — ему противоположного, причем числа нормально и обратно намагниченных образцов сравнимы (рис. 31 и 33).

2. Наблюдаются и промежуточные между этими двумя крайними направления вектора естественной остаточной намагниченности, причем все они приходятся на западные румбы (рис. 34).

3. Имеется слабая связь между углом отклонения вектора I_n от магнитного меридиана и азимутом течения, установленного по знакам ряби (коэффициент корреляции $r = 0,24$).

4. Нет никакой связи между направлением вектора I_n и элементами залегания слоев — сравни рис. 31а и 31б.

5. Обратно и нормально намагниченные образцы имеют определенную локализацию в разрезе, образуя обратно и нормально намагниченные зоны, прослеживающиеся по всем пяти профилям.

6. Образцы с промежуточными направлениями вектора I_n всегда располагаются между этими зонами, характеризуя переходные слои.

7. Обратно и нормально намагниченные образцы, как и образцы с промежуточными направлениями вектора I_n не отличаются друг от друга ни в литологическом отношении, ни по каким-либо скалярным магнитным характеристикам — κ , I_n , I_n/κ (табл. 20).

Таблица 20

Естественная остаточная намагниченность красноцветных глин Челекена

Образцы с направлениями I_n	Нормальными	Промежуточными	Обратными
$I_n \cdot 10^6$ CGSM	$12,7 \pm 0,8$	$9,8 \pm 1,4$	$10,0 \pm 0,9$

8. По данным С. М. Катченкова [Н. Н. Форш, 1955], красноцветные глины характеризуются значительным содержанием железа (в большинстве случаев 2—6%), тогда как вторично окрашенные пески и алевролиты показывают в среднем в три раза меньшее содержание железа, будучи в то же время намного более богатыми рудными зернами магнетита, чем глины.

Эти факты, в совокупности с принадлежностью пород первой группы к первому магнитному типу, позволяют сделать следующие выводы.

1. Естественная остаточная намагниченность красноцветов Челекена связана в основном с железистыми минералами в глинистой фракции — очевидно, главная роль здесь принадлежит мель-

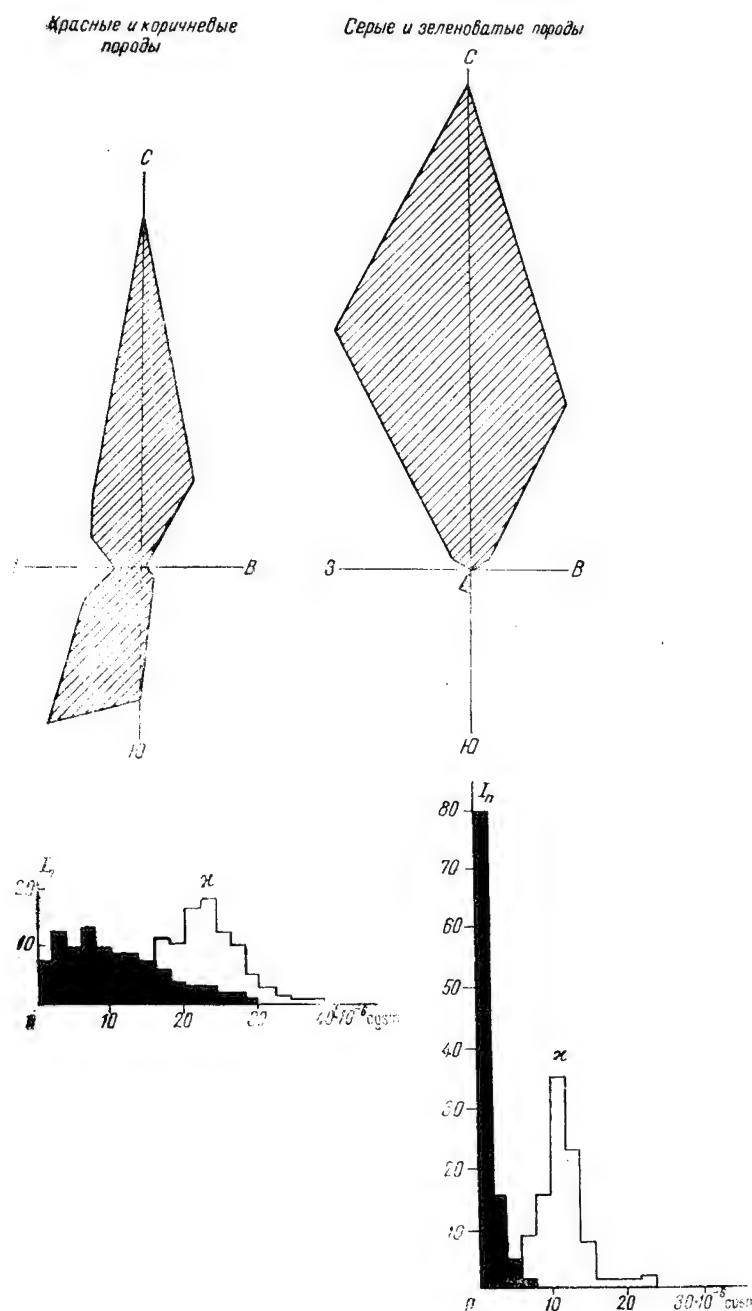


Рис. 33. Магнитные характеристики двух групп пород красноцветной свиты Челекена.

чайшим частицам гематита и гидрогематита, которые и обуславливают коричнево-красные тона окраски.

2. Естественная остаточная намагниченность здесь возникла при образовании осадка под определяющим воздействием магнитного поля Земли той эпохи. При этом носители естественной остаточной намагниченности вели себя как обломочные частицы,

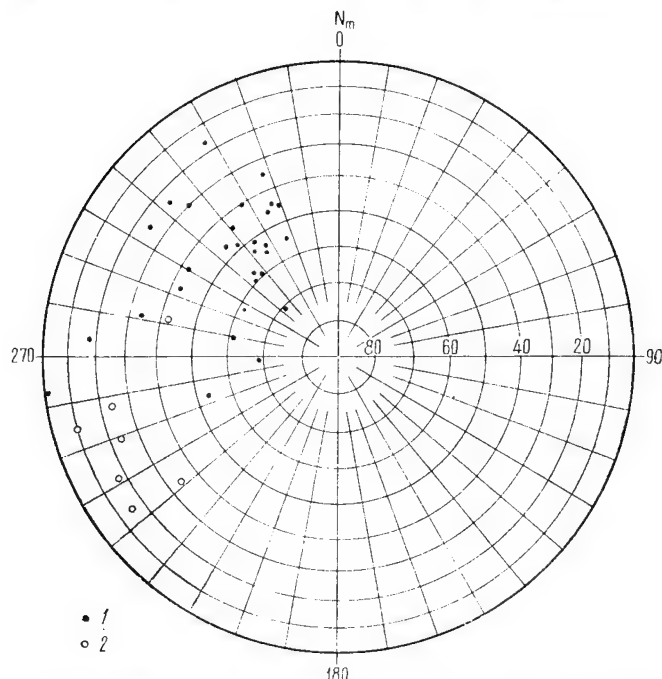


Рис. 34. Направление естественной остаточной намагниченности красноцветных глин из слоев, переходных между нормально и обратно намагниченными зонами (красноцветная свита Челекена):

1 — направления I_n , спроектированные на нижнюю полусферу; 2 — направления I_n , спроектированные на верхнюю полусферу;

ориентировавшиеся своими магнитными моментами в направлении магнитного поля; движения же водной среды играли возмущающую роль, вызывая слабое отклонение вектора I_n в сторону преобладающего направления течения (объяснение этого явления — см. в гл. I § 1).

3. Естественная остаточная намагниченность пород первой группы, благодаря сохранности ее носителей, сохранилась до нашего времени; направление ее есть направление вектора локального земного магнитного поля эпохи образования осадка (с некоторой погрешностью, конечно). Породы же второй группы при

вторичных изменениях, обусловленных, по сообщению Н. Н. Форша, проникновением сероводородных вод, потеряли первоначальную остаточную намагниченность и были, частично или полностью, перемагничены в более позднем магнитном поле.

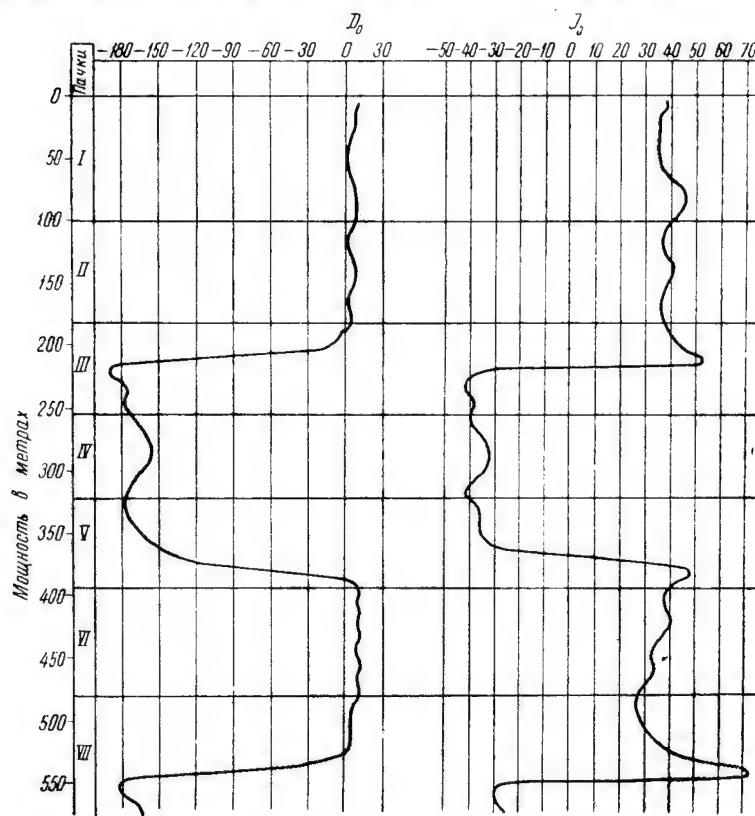


Рис. 35. Ход элементов земного магнетизма на п-ве Челекен в век красноцветной свиты.

В свете этих выводов рассмотрим сводные графики изменения склонения и наклонения, составленные по данным, относящимся к породам первой группы — по материалам всех четырех пересечений хр. Чохрак (рис. 35). При описании изменений D и J по разрезу будем следовать стратиграфической схеме Н. Н. Форша, разбившего, на основании выделения крупных ритмов осадко-накопления, обнажающуюся на Челекене верхнюю часть красноцветной свиты на семь пачек, перенумерованных начиная сверху.

Графики показывают наличие ритмической смены нормального и обратного направления вектора естественной остаточной намагниченности по разрезу, явления, совершенно аналогичного установленному нами для разрезов апшеронского и акчагыльского ярусов и описанного выше. Многочисленность данных, благодаря частому отбору образцов по разрезам красноцветной свиты Челекена, позволяет теперь более подробно описать это явление.

Рассмотрим ход склонения (рис. 35). Первая, вторая и верхняя часть третьей пачки характеризуются склонением, близким к нулю; в середине третьей пачки наблюдается быстрое изменение склонения на обратное ($D \approx 180^\circ$), причем вектор остаточной намагниченности вращается на запад. Значения склонения, близкие к 180° , выдерживаются вплоть до нижней части пятой пачки, затем кривая вновь быстро возвращается к нулевым значениям. Шестая и верхняя часть седьмой пачки характеризуются невысокими положительными значениями склонения, а затем наблюдается новое изменение склонения на обратное. Кривая склонения имеет сходный вид — близким к нулю значениям склонения соответствуют положительные значения наклонения, а склонениям, им обратным — отрицательные. Отметим, что наклонение, перед тем, как резко упасть, возрастает по своей величине.

Вся картина соответствует тому, что северный магнитный полюс Земли, находясь вблизи современного северного географического, в определенный момент времени начинает двигаться к югу, проходит намного западнее нашего района и достигает южного полюса, остается вблизи последнего некоторое время, а затем возвращается, приблизительно по тому же пути, в первоначальное положение. Южный магнитный полюс движется соответствующим образом. Оба положения магнитных полюсов очевидно, совершенно равноправны, так как продолжительности обоих состояний сравнимы.

Все это, конечно, справедливо, только в том случае, если в процессе инверсии магнитное поле Земли сохраняет дипольный характер. Так ли это, сейчас еще неизвестно.

Таким образом, время отложения обнажающейся части красноцветной свиты Челекена можно разделить на четыре геомагнитные эпохи: нижняя часть седьмой пачки относится к концу 1-ой эпохи обратного геомагнитного поля, верхняя часть седьмой, шестая и низы пятой пачки соответствуют 1-ой эпохе нормального поля, оставшаяся часть пятой, четвертая и нижняя часть третьей пачки — 2-ой эпохе обратного поля; верхняя часть разреза соответствует 2-ой эпохе нормального геомагнитного поля. Время отложения изученной части красноцветной свиты Челекена, следовательно, соответствует, примерно, полутора полным геомагнитным ритмам.

Средние значения склонения и наклонения для каждой из этих эпох составляют последовательно: $D_{\text{ср}} = 200$, $J_{\text{ср}} = -28$, $D_{\text{ср}} = 11$, $J_{\text{ср}} = 34$; $D_{\text{ср}} = 203$, $J_{\text{ср}} = -31$, $D_{\text{ср}} = 13$, $J_{\text{ср}} = 41$.

Красноцветная свита на Малом Балхане сложена в основном серыми и желтовато-серыми рыхлыми песчаниками, относящимися к третьему магнитному типу. В этих песчаниках (рис. 36 б) вектор естественной остаточной намагниченности в подавляющем большинстве случаев направлен в соответствии с предположением об их перемагничивании в современном магнитном поле Земли (слои падают на ЮВ $140-170$ под $\angle 24-60$). То же самое наблюдается в зеленых и зеленовато-серых алевролитах и глинах. Другую группу составляют коричневые и розоватые алевроитистые глины и алевролиты, сосредоточенные преимущественно в нижней и самой верхней частях разреза и принадлежащие к первому магнитному типу, а также некоторые желтовато-серые и желтые песчаники. Здесь вектора естественной остаточной намагниченности имеют два преимущественных направления — одно соответствует магнитному полю в момент образования осадка, близкому к современному земному, а другое — ему противоположному (рис. 36 а). Эти два направления характеризуются следующими значениями: $D_{\text{ср}} = 11$, $J_{\text{ср}} = 58$ и $D_{\text{ср}} = 177$, $J_{\text{ср}} = -40$.

В вертикальном направлении, как и в предыдущих случаях, нормально и обратно намагниченные образцы группируются по зонам, чередующимся между собой. Однако ввиду малого числа стабильных образцов установить только по ним границы между зонами и даже общее число зон не удастся. Четко выделяются лишь три верхних зоны и одна нижняя — обратной намагниченности. На этих участках разреза имеется довольно много магнитностабильных пород — красноцветных глин и алевролитов, тогда как остальная часть разреза занята серыми песками, естественная остаточная намагниченность которых почти полностью нестабильна. Выделить здесь зоны кажется делом невозможным. Однако довольно крутой наклон пластов на юго-восток обуславливает значительное отличие направления перемагничивания от обоих преимущественных направлений магнитностабильных пород. Это позволяет выявить образцы, хотя бы частично сохранившие первоначальное направление I_n и попытаться по ним выявить магнитные зоны.

Выделение магнитных зон в средней части разреза производилось путем установления, в какую сторону отклоняется направление I_n от направления перемагничивания. Малая величина этих отклонений, зачастую почти не превышающих разброс направлений I_n , оставляет значительный произвол в таком анализе. Все же в результате такого анализа в средней части разреза удалось условно выделить четыре зоны.

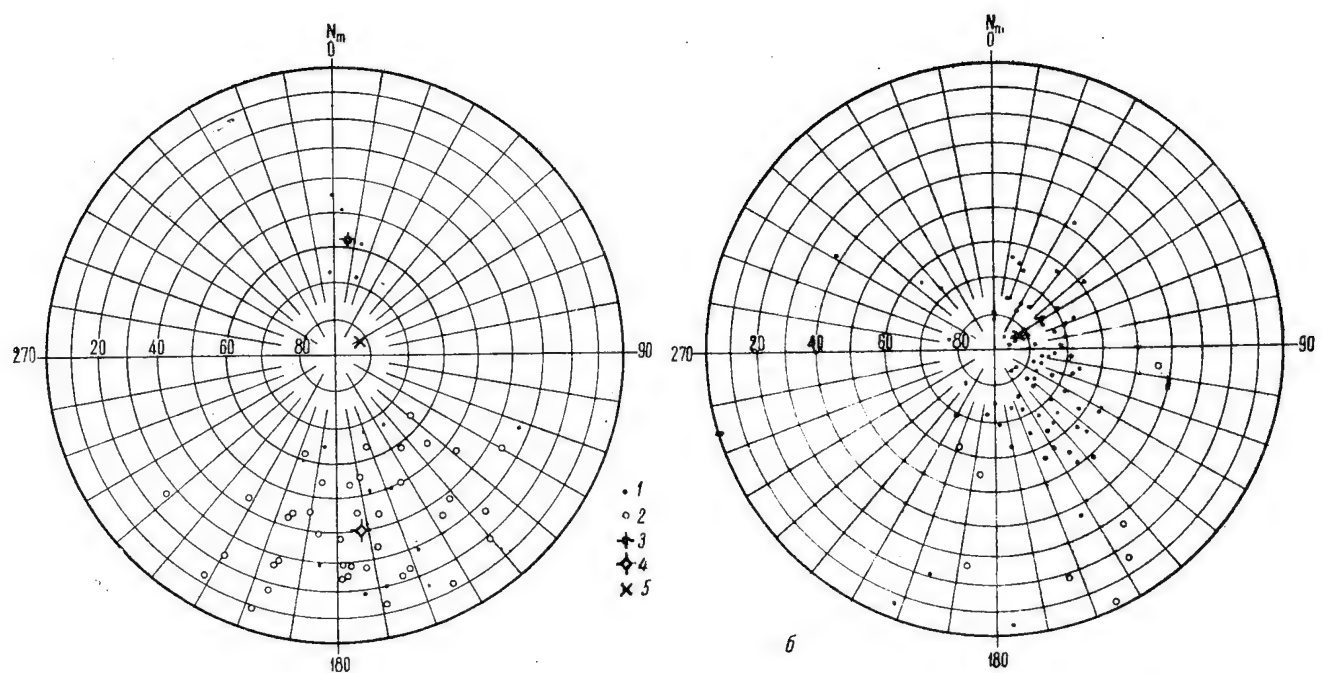


Рис. 36. Направление естественной остаточной намагниченности отложений красноцветной свиты Малого Балхана:
 а) красноцветные глины, б) серые и желтовато-серые пески, алевролиты и глины.
 1 — направления I_n , спроектированные на нижнюю полусферу; 2 — направления I_n , спроектированные на верхнюю полусферу;
 3 — среднее направление I_n для группы нормально намагниченных пород; проекция на нижнюю полусферу; 4 — среднее направление
 I_n для группы обратно намагниченных пород; проекция на верхнюю полусферу; 5 — направление перемagnetизации.

Основания, в силу которых можно считать, что мы получили данные, характеризующие магнитное поле Земли в эпоху отложения красноцветной свиты Малого Балхана, остаются теми же, что и в предыдущих случаях. Некоторая неопределенность остается только в отношении средней части свиты.

Таким образом, время отложения красноцветной свиты Малого Балхана, по-видимому, можно разделить на восемь геомагнитных эпох, соответствующих четырем полным геомагнитным ритмам. Отметим, что не только все три пройденных на Малом Балхане разреза (Торонглы, Чалсу и Куйджик) хорошо укладываются в эту схему, но и верхняя, обнажающаяся часть красноцветной свиты Челекена полностью сопоставляется с верхней третью отложений красноцветной свиты Малого Балхана; в обоих случаях выделяются одни и те же магнитные зоны, отвечающие полутора геомагнитным ритмам.

Палеогеновые и мезозойские отложения

Палеогеновые отложения Малого Балхана, представленные коричневыми, коричнево-красными и зелеными глинами, по магнитным свойствам резко делятся на две неравных группы. К первой относятся все зеленые глины. Эти породы почти немагнитны и как показывает направление их вектора естественной остаточной намагниченности, полностью перемагничены в направлении современного земного магнитного поля. Вторую, более многочисленную, группу составляют коричневые и коричнево-красные, сильно магнитные ($J_{\text{ср}} = 40,5 \cdot 10^{-6}$ CGSM) глины. Как показывает рис. 37б, эти породы в большинстве случаев оказываются частично, а иногда и полностью перемагниченными. Все же вектор естественной остаточной намагниченности явно тяготеет к двум противоположным друг другу направлениям. Углы склонения и наклона, определяющие эти направления были найдены с помощью кругов перемагничивания. Значения их: $D_{\text{ср}} = 34$, $J_{\text{ср}} = 48$; $D_{\text{ср}} = 208$, $J_{\text{ср}} = -40$.

Что касается распределения по разрезу нормально и обратно намагниченных образцов, то здесь также выявляется их чередование. Принимая во внимание магнитностабильные и частично перемагниченные образцы, в разрезе можно выделить четыре магнитные зоны, мощностью от 30 до 250 м. Разрез начинается снизу зоной нормального намагничения, за ней следует зона обратного намагничения, сменяющаяся зоной нормального намагничения. Эти три зоны соответствуют палеоцену и эоцену. Верхняя, самая мощная, зона обратного намагничения охватывает нижнюю часть олигоцена (выше палеогеновые отложения срезаются несогласно лежащей на них красноцветной свитой плиоцена). Следует, однако отметить, что эту схему расчленения па-

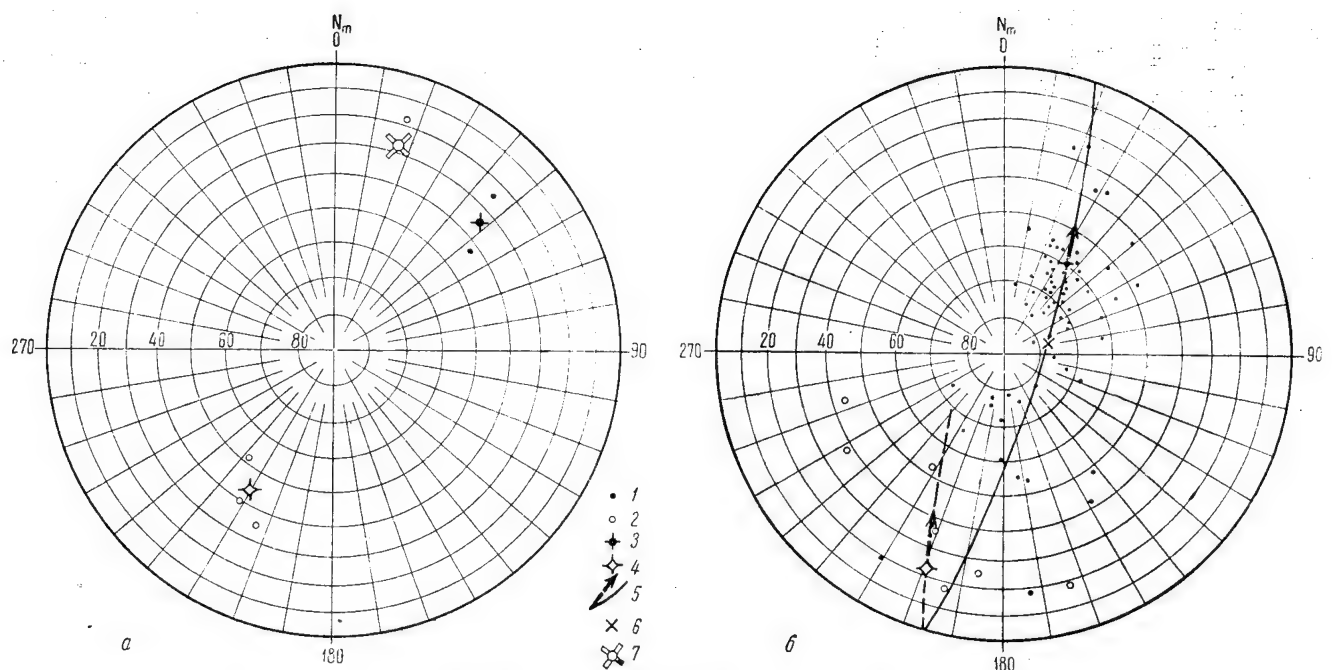


Рис. 37. Направление естественной остаточной намагниченности палеогеновых отложений: а) Большой Балхан, б) Малый Балхан.

1 — направления I_n , спроектированные на нижнюю полусферу; 2 — направления I_n , спроектированные на верхнюю полусферу; 3 — среднее направление I_n для группы нормально намагниченных пород; проекция на нижнюю полусферу; 4 — среднее направление I_n для группы обратно намагниченных пород; проекция на верхнюю полусферу; 5 — проекция круга перемангничивания и среднее направление I_n , исправленное с учетом частичного перемангничивания; 6 — направление перемангничивания; проекция на нижнюю полусферу; 7 — направление перемангничивания; проекция на верхнюю полусферу.

леогеновых отложений можно считать лишь сугубо предварительной, так как при редком отборе образцов по разрезу (через 30 м) и наличии немагнитных и перемагнитченных образцов несколько зон могло быть пропущено.

Палеогеновые отложения Большого Балхана представлены в основном слабомангнитными породами, относящимися к четвертому и седьмому магнитным типам. Здесь встречены также и более магнитные бурые песчаники пятого магнитного типа. Вся толща падает на север под углами, превышающими 70° , поэтому выделить перемагнитченные в современном земном поле образцы довольно легко. Эти образцы составляют большинство. Остальные образцы делятся на две группы — намагнитченных в соответствии с нормальным, близким к современному и обратным магнитным полем во время образования осадка (рис. 37а). Средние значения склонения и наклонения для этих двух групп составляют соответственно $D_{\text{ср}} = 51$, $J_{\text{ср}} = 35$ и $D_{\text{ср}} = 211$, $J_{\text{ср}} = -41$. По-видимому, эти значения, так же, как и в предыдущих случаях, близки к элементам двух состояний (нормального и обратного) земного магнитного поля в палеогене. Однако выделить здесь магнитные зоны не удалось — по причине слабой магнитности образцов, а также из-за малого количества магнитностабильных образцов. Все же, распределение по разрезу нормально и обратно намагнитченных образцов обнаруживает их чередование.

Верхнемеловые отложения как Малого, так и Большого Балхана, почти целиком представлены породами либо немагнитными, либо полностью или частично перемагнитченными в направлении современного земного магнитного поля. Только несколько образцов показывают направления вектора I_n , довольно сильно отличающиеся от направления, соответствующего перемагнитчиванию после формирования структуры. Здесь $D_{\text{ср}} = 32$, $J_{\text{ср}} = 42$. Конечно, лишь с большими оговорками можно считать, что эти значения являются элементами одного из состояний земного магнитного поля в верхнемеловую эпоху. Существование же другого состояния магнитного поля по этим данным не обнаруживается.

Нижнемеловые отложения Большого Балхана представлены породами второго и четвертого магнитных типов, причем первые сосредоточены в нижней части разреза, слагая нижнеаптский подъярус, а вторые развиты по всему разрезу. Вся верхняя, большая часть толщи падает на СВ под углами $30-35^\circ$. Такое залегание пластов является здесь наиболее невыгодным с точки зрения разделения между собой перемагнитченных слоев и тех, которые отражают «нормальное» состояние геомагнитного поля нижнемеловой эпохи. Дело в том, что судя по общей тенденции изменения этого поля при переходе к более древним эпохам (см. табл. 9), мы должны ожидать здесь значений наклонения

порядка 30° , т. е. как раз такого, которое получится при перемagnetизации падающих на север под углом в 30° слоев в современном магнитном поле Земли ($J_0 \approx 60^\circ$). Поэтому, только породы,



Рис. 38. Изменение направления естественной остаточной намагниченности по профилю через структуру, сложенную нижнеэоценовыми отложениями (Большой Балхан). Пример магнитностабильных пород.

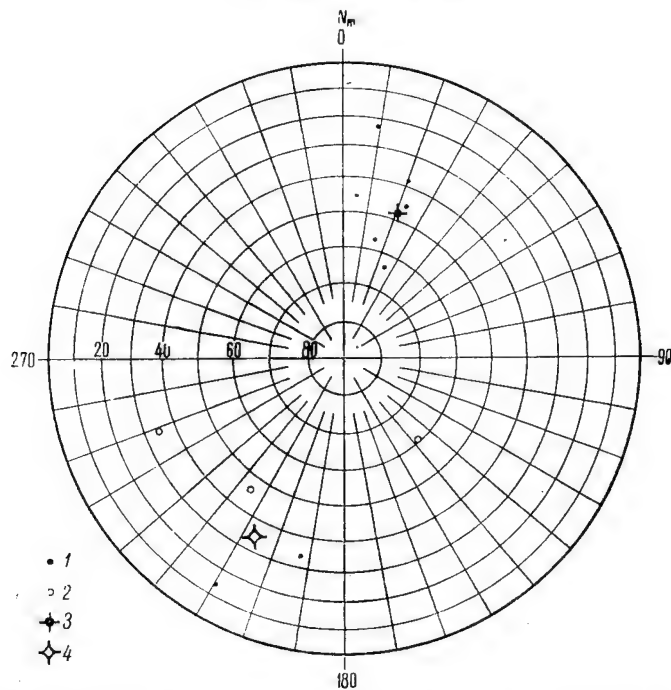


Рис. 39. Направление естественной остаточной намагниченности меловых отложений Большого Балхана:

1 — направления I_n , спроектированные на нижнюю полусферу, 2 — направления I_n , спроектированные на верхнюю полусферу; 3 — среднее направление I_n для группы нормально намагниченных пород; проекция на нижнюю полусферу; 4 — среднее направление I_n для группы обратно намагниченных пород; проекция на верхнюю полусферу.

первоначально намагниченные в обратном направлении, т. е. отражающие второе — обратное состояние геомагнитного поля нижнемеловой эпохи, могут быть выявлены при анализе направле-

ний I_n . Таких образцов в верхней части разреза оказалось только два (из одного блока). Эти же образцы оказались единственными, для которых $I_n > 3 \cdot 10^{-6}$ CGSM и которые, следовательно, были учтены при составлении стереограммы рис. 39.

Другое дело — нижняя часть разреза; во-первых, здесь широко развиты более магнитные породы второго магнитного типа, в отношении которых имеется больше надежд, что их естественная остаточная намагниченность является стабильной. Во-вторых, эти породы здесь слагают структуру, изображенную на рис. 38, что позволяет легко выделить не перемагнитненные образцы. На этом участке разреза таковыми являются почти все. По направлению вектора естественной остаточной намагниченности они резко делятся на две группы, со средними значениями: $D_{ср} = 26$, $J_{ср} = 46$ и $D_{ср} = 211$, $J_{ср} = -34$. Имеются и частично перемагнитненные образцы. Отметим, что нормально и обратно намагнитченные слои здесь также чередуются между собой в вертикальном направлении, видимо, отражая ритмы геомагнитного поля нижнемеловой эпохи (рис. 39).

Юрские отложения Большого Балхана, насколько можно судить по имеющимся в нашем распоряжении образцам, полностью или частично перемагнитнены в современном земном магнитном поле (рис. 40). По этой причине вычислить элементы состояния земного магнитного поля юрского периода можно было лишь приблизительно — путем построения круга перемагнитчивания. Это дало $D_{ср} = 32$, $J_{ср} = 40$. Другое состояние геомагнитного поля по нашим данным не обнаруживается.

Постоянство направлений естественной остаточной намагниченности по латерали

Закончив описание изменений вектора естественной остаточной намагниченности по разрезам, изученным нами, кратко остановимся на очень важном вопросе о степени постоянства направления этого вектора вдоль пластов, т. е. в первично горизонтальной плоскости. Мы уже подчеркивали, что изменения направления вектора естественной остаточной намагниченности по параллельным разрезам, даже весьма удаленным друг от друга, носят одинаковый характер и выделенные магнитные зоны могут быть сопоставлены друг с другом. Более того, даже индивидуальные слои выдерживают по простиранию свое направление вектора остаточной намагниченности — по крайней мере в пределах 5—10 км. Это хорошо видно из диаграммы (рис. 41), где изображено распределение векторов естественной остаточной намагниченности по азимутам для образцов, взятых строго из одних и тех же слоев — одного — в нижней части палеогеновых

отложений Малого Балхана (слой 11), затем—в самых низах красноцветной свиты того же района (слой 12) и еще трех — в середине обнажающейся на Челекене верхней части красноцветной свиты (слои I, II, III). Каждый слой характеризуется своим, присутствующим только ему направлением вектора I_n , причем разброс напри-

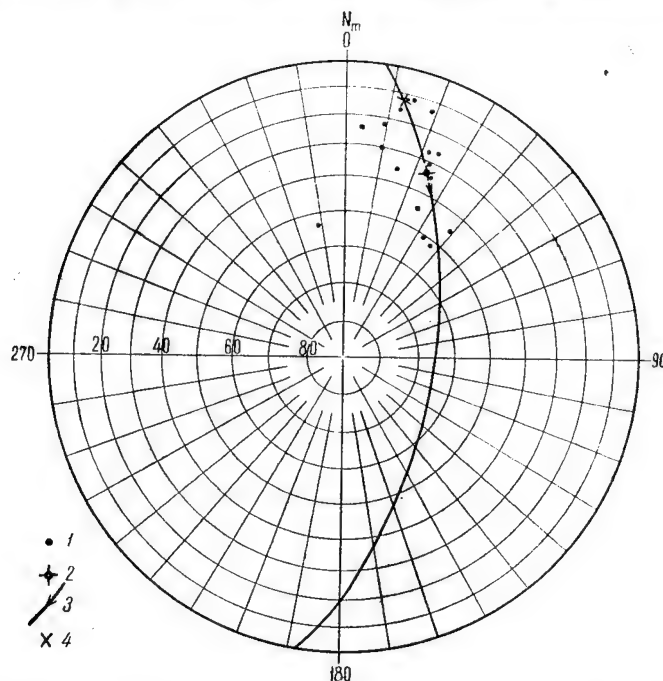


Рис. 40. Направление естественной остаточной намагниченности юрских отложений Большого Балхана:

1 — направления I_n , спроектированные на нижнюю полусферу; 2 — среднее направление I_n — проекция на нижнюю полусферу; 3 — проекция круга перемангничивания и среднее направление I_n , исправленное с учетом частичного перемангничивания; 4 — направление перемангничивания.

влений для индивидуальных слоев неизмеримо меньше разброса направлений I_n по вертикали, т. е. в целом для какой-либо толщи или ее части.

Палеомагнетизм осадочных пород Западной Туркмении (выводы)

Изложенные выше данные позволяют сделать ряд общих выводов о природе естественной остаточной намагниченности осадочных пород Западной Туркмении и древнем магнитном поле Земли.

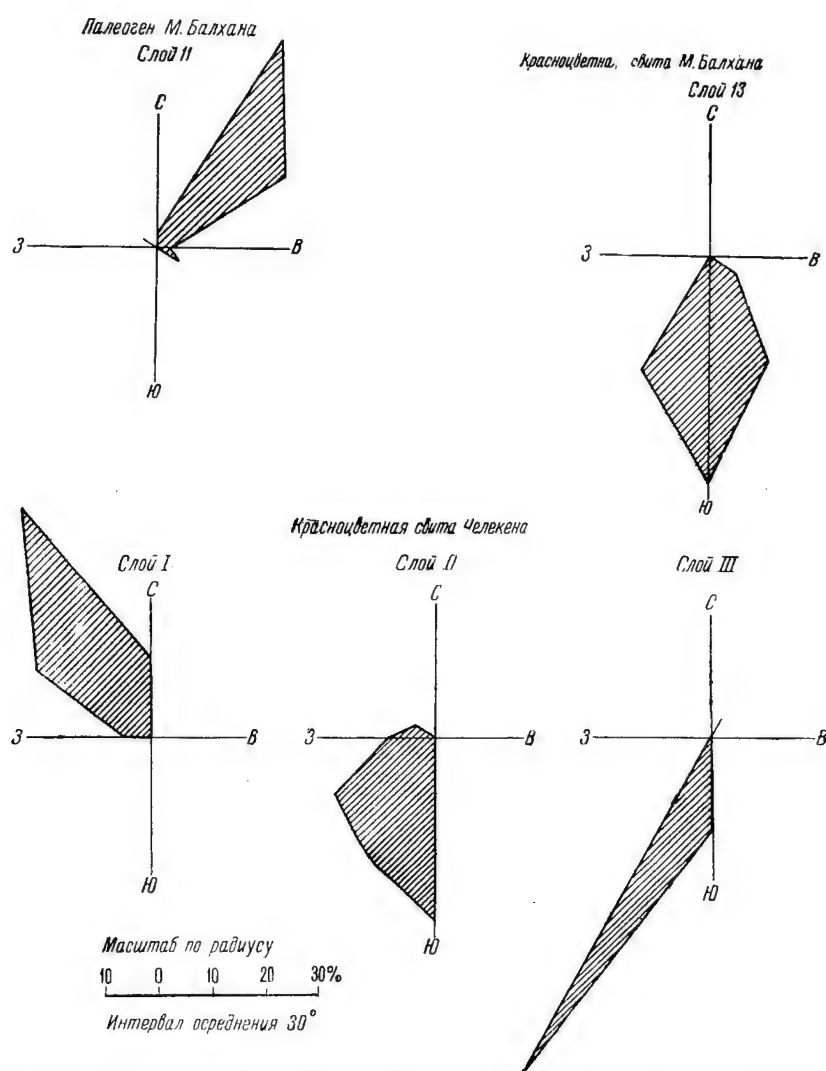


Рис. 41. Распределение вектора естественной остаточной намагниченности по азимутам для образцов, взятых по простирацию слоев.

1. Направление вектора естественной остаточной намагниченности осадочных пород Западной Туркмении определяется двумя факторами: древним магнитным полем Земли момента образования осадка и современным земным магнитным полем.

2. Анализ соотношения между направлением вектора естественной остаточной намагниченности и элементами залегания

соответствующих слоев позволил, с одной стороны, выделить данные, относящиеся к древнему магнитному полю Земли, а с другой — выявить породы, сохранившие первоначальное направление вектора естественной остаточной намагниченности.

3. По крайней мере 98 % образцов, сохранивших первоначальное направление вектора I_n , отражающее древнее магнитное поле Земли, принадлежат к породам первого и второго магнитных типов. Это подтверждает теоретический вывод о связи стабильной естественной остаточной намагниченности осадочных пород с тонкорассеянными окислами железа.

4. Наибольший процент магнитностабильных образцов содержит отложения красноцветной свиты Челекена, затем, в порядке убывающего содержания их, идут апшеронские отложения Челекена и Кюрендага, акчагыльские отложения Кюрендага, акчагыльские, красноцветные и палеогеновые отложения Малого Балхана, нижнемеловые отложения Большого Балхана. В остальных изученных отложениях встречены лишь единичные магнитностабильные образцы. Во всех отложениях встречаются также частично нестабильные образцы.

5. Направление вектора естественной остаточной намагниченности магнитностабильных образцов обнаруживает закономерные и резкие изменения по разрезу, выражающиеся в чередовании магнитных зон с прямо противоположными направлениями вектора естественной остаточной намагниченности.

6. При переходе от одной зоны к другой вектор I_n меняет направление хотя и довольно быстро, но плавно, проходя через западные румбы (по крайней мере, в красноцветной свите).

7. Средние значения склонения и наклонения естественной остаточной намагниченности для нормальных и обратных зон в разных отложениях различны и показывают определенно направленную тенденцию к изменению с возрастом.

Как следствие этих положений:

8. Полностью подтверждается гипотеза Хосперса о ритмических изменениях магнитного поля в геологическом масштабе времени — изменениях, выражающихся в переменах местами магнитных полюсов Земли, что происходило довольно быстро: через промежутки времени от нескольких сотен тысяч до десятка миллионов лет.

9. Перемена полярности магнитного поля Земли происходит вероятно путем движения магнитных полюсов по поверхности Земли от одного устойчивого их положения до другого, а не путем размагничивания Земли, т. е. уменьшения поля и намагничивания в новом направлении, противоположном прежнему. В век красноцветной свиты (средний плиоцен) северный магнитный полюс в процессе перемены полярности геомагнитного поля дви-

гался, по-видимому, приблизительно по меридиану, проходя значительно западнее нашего района.

10. Подтверждается наличие установленного по другим материалам медленного направленного изменения земного магнитного поля, выражающегося в перемещении геомагнитной оси относительно поверхности Земли и соответствующем перемещении геомагнитных полюсов. Так как, согласно современным гипотезам, магнитное поле Земли тесно связано с ее вращением вокруг оси (см. гл. I § 2) и, по-видимому, в общем имело дипольный характер, то найденные по магнитным данным положения магнитных полюсов являлись бы в то же время и положениями географических полюсов в соответствующие эпохи. Таким образом, наши данные также подтверждают наличие перемещения географических полюсов в геологическом масштабе времени. Кроме того они указывают на то, что это перемещение не прекратилось полностью в палеогене, как считает Хосперс [1955], а продолжалось и в неогене.

Остановимся несколько более подробно на трех последних выводах, непосредственно касающихся древнего магнитного поля Земли.

Еще раз подчеркнем, что наше толкование ритмического чередования нормально и обратно намагниченных зон в разрезах третичных отложений Западной Туркмении как следствия ритмических обращений полярности поля однородного намагничивания Земли является, по-видимому, единственно возможным. В самом деле, мы установили, что:

1) изменение направления вектора I_n при переходе от зоны к зоне происходит плавно, причем каждый раз одинаковым образом,

2) нормально и обратно намагниченные зоны, как и переходные слои ни в какой степени не отличаются друг от друга по другим магнитным свойствам, кроме направления вектора I_n .

3) выделенные магнитные зоны прослеживаются по всем изученным нами параллельным разрезам, даже отстоящим друг от друга почти на 200 км,

4) ритмическое чередование нормально и обратно намагниченных зон — явление, отмеченное не только для меловых и третичных отложений Туркмении, но и для других отложений — самого различного возраста и из самых различных районов земного шара (см. гл. I) — т. е. явление, распространенное по всей геологической колонке, причем явление планетарного масштаба.

Первые три факта отвергают предположение о том, что чередование нормально и обратно намагниченных зон вызвано, например, периодическим поступлением и отложением в составе осадка сложных ферромагнитных минералов, представлявших собой твердые растворы одного ферромагнетика в другом. При

распаде этих растворов минеральные зерна действительно, как показал Каваи [1954], могли переменить первоначальное направление вектора I_n на обратное и вызвать обратную намагниченность соответствующих слоев. Однако ни плавных переходов между зонами, ни полной идентичности магнитных свойств нормально и обратно намагниченных пород в этом случае не могло бы быть.

Можно сделать еще одно предположение: ферромагнитные минералы, с которыми связана наблюдаемая естественная остаточная намагниченность, по всему разрезу имели сложный состав и после отложения осадка перемагнитились в направлении, противоположном первоначальному. В различных условиях осадкообразования, которые могли во времени изменяться ритмически, возникли ферромагнитные частички различного габитуса (размеров, формы), с различной степенью стабильности их естественной остаточной намагниченности. В дальнейшем зоны с менее стабильными частицами перемагнитились в направлении земного магнитного поля, а со стабильными — остались намагниченными обратно. В этом случае могло получиться и плавное изменение вектора I_n при переходе от зоны к зоне, из-за частичного перемагничивания, все более полного по мере того, как частицы становятся все менее подходящими для сохранения первоначального направления I_n . Могло быть незаметным и различие в магнитных свойствах между образцами с обратной, промежуточной и нормальной намагниченностью.

Однако в этом случае направление вектора I_n в переходных слоях должно было бы быть действительно строго промежуточным — геометрически средним между двумя крайними положениями; вектор I_n должен был бы при переходе от зоны к зоне вращаться в плоскости перемагничения, в нашем случае (падение слоев, близкое к северному или южному) почти вертикальной, а не через западные румбы, как это наблюдается фактически.

С изложенной точки зрения было бы необъяснимым также постоянство стратиграфического положения магнитных зон в пределах всей Западной Туркмении, а также широкое распространение (по вертикали и по горизонтали) и повсеместно одинаковый характер чередования обратно и нормально намагниченных зон.

Те же самые непреодолимые трудности встречает попытка объяснить все это явление изменением первоначально нормального направления естественной остаточной намагниченности на обратное в процессе окисления ферромагнитных минералов (см. гл. I, § 1, стр. 36).

Итак, единственным приемлемым объяснением ритмического чередования нормально и обратно намагниченных зон в разрезах Западной Туркмении может быть только допущение ритмических изменений магнитного поля Земли в прошлом — геомагнитных ритмов. Все же, почему мы считаем, что эти ритмические изме-

нения являются именно изменениями поля однородного намагничения Земли, т. е. охватывают одновременно всю Землю? Ведь, казалось бы, это явление может иметь и региональный характер. Действительно, такое предположение было в свое время сделано Грахамом и Торресом (Torgeson) [1951], объяснявшим наличие обратной намагниченности силурийских пород Аппалачей действием сильного регионального поля, возникшего при каких-то нам неизвестных процессах, происходящих в недрах тектонически активных областей. Однако как теперь уже ясно, явление ритмического чередования нормально и обратно намагниченных зон в разрезах горных пород имеет настолько широкое распространение во времени и пространстве, что такое толкование кажется маловероятным. К тому же, это чередование ни в какой степени не связано с каким-либо определенным режимом соответствующей территории — оно обнаруживается как в геосинклинальных (торридонский песчаник Шотландии), так и в платформенных (вулканогенно-осадочная третичная толща Центрального массива Франции) образованиях, как при режиме опускания (осадочные толщи), так и поднятия (лавовые потоки р. Колумбии, США). Более того, для каждого случая можно подобрать соответствующий режим, осуществляющийся где-либо и в настоящее время, а тем не менее, таких сильных региональных полей, вызванных глубинными процессами, сейчас нигде не наблюдается.

Обсуждение палеомагнитных данных

Мы пришли к выводу, что выявленное нами чередование магнитных зон по изученным разрезам является следствием ритмических изменений земного магнитного поля, происходящих одновременно по всей Земле, т. е. изменений поля однородного намагничения. Поэтому по данным о средних значениях склонения и наклонения вектора естественной остаточной намагниченности для нормальных и обратных зон представляется возможным восстановить положение геомагнитной оси для различных эпох, а тем самым, как говорилось выше, и координаты географических полюсов этих эпох. Полученные результаты, как теперь можно уже уверенно утверждать, будут отражать реальные изменения магнитного поля Земли в прошлом и описывать их, а не просто являться некоей фиктивной картиной, т. е. лишь удобным способом изображения полученных результатов.

Прежде чем приступить к изложению результатов вычисления положений геомагнитных полюсов для различных эпох по данным D_{cp} и I_{cp} , приведенным выше, отметим, что такое вычисление может содержать систематическую ошибку, возникающую вследствие того, что вектор естественной остаточной намагниченности будет во многих случаях ближе к горизонтальной плоскости, чем

вектор земного магнитного поля эпохи образования осадка. Это, весьма возможное, искажение обуславливается влиянием двух факторов: действия силы тяжести на удлиненные и уплощенные частицы — носители I_n и уплотнения осадков. Так как достаточно точно учесть эти факторы в настоящее время невозможно, мы не будем вводить соответствующих поправок. Отметим только, что часть рассматриваемой погрешности несомненно была уничтожена при исправлении результатов посредством круга переманичивания.

Вычисление средних значений склонения и наклонения для той или иной эпохи велось тем же способом, что и вычисление $D_{\text{ср}}$ и $J_{\text{ср}}$ для различных групп пород. Все данные, относящиеся к одной эпохе, объединялись. Средние значения склонения и наклонения вычислялись путем геометрического сложения единичных векторов, характеризующих направления I_n , причем для обратно намагниченных пород бралось диаметрально противоположное направление; затем, по числу единичных векторов n и их геометрической сумме R , вычислялся радиус круга доверия α . В том случае, когда была учтена частичная магнитная нестабильность пород, и данные были соответствующим образом исправлены, суммарные составляющие единичных векторов по осям также исправлялись в соответствии с новыми $D_{\text{ср}}$ и $J_{\text{ср}}$, при сохранении величины R .

Результаты приведены в табл. 21.

Приведенные в этой таблице координаты хорошо укладываются в последовательность изменений координат северного полюса, которая приведена в табл. 9 и 10 (гл. I, § 2 стр. 59—61). Эти последние таблицы, хотя и были составлены с учетом наших результатов, основаны, главным образом на независимых литературных данных. Хорошее согласие тех и других позволяет, по нашему мнению, утверждать, что характер изменения геомагнитного поля и миграции полюсов в течение геологической истории Земли в общих чертах уже в настоящее время можно считать установленными.

Приближение северного полюса в акчагыльское и апшеронское время к умеренным широтам Северной Америки и к северной части Европы заслуживает пристального внимания. Если эта, впервые отмеченная, особенность движения полюса будет подтверждена другими, независимыми, палеомагнитными исследованиями, а точка зрения о возрастном соответствии ряда ледниковых отложений Европы и Северной Америки акчагылу и апшерону [А. И. Москвитин, 1956] получит дальнейшие подкрепления, то «проблема ледникового периода» может оказаться значительно продвинутой. Не пытаясь утверждать, что имеющиеся в нашем распоряжении палеомагнитные данные с несомненностью свидетельствуют (влияние уплотнения осадков) в пользу гипотезы

Таблица 21

Краткая сводка данных изучения палеомагнетизма осадков Западной Туркмении

Период, эпоха, век	Элементы земного магнетизма в Западной Туркмении		n	R	Радиус круга доверия α° для вероятности $p=0,95$	Координаты северного полюса Земли		Полярность гео- магнитного поля
	D	J				широ- та λ	дол- гота φ	
Q Бакинский век	11	54	47	45,2	4,0	81	168	+
N ₂ Верхний плио- цен (апшерон и акчагыл) Средний плио- цен (век красно- цветной свиты) .	—1	42	47	41,9	7,7	75	238	+-
	13	37	246	211,6	3,6	69	198	+-
Pg Нижний олиго- цен—палеоцен .	34	44	26	23,5	9,3	60	158	+-
Cr—J Нижний мел- средняя юра	30	40	22	20,8	7,6	60	167	+-

о связи климатических изменений за последний миллион лет с перемещениями северного полюса [Бланшар (Blanchard), 1942], следует подчеркнуть, что специальные палеомагнитные исследования вне всякого сомнения были бы способны решить этот вопрос — в положительном или отрицательном смысле.

Еще раз обращаем внимание на связь между скоростью миграции полюса и инверсиями магнитного поля Земли. Эти инверсии происходили, как показывают наши данные, тем чаще, чем быстрее изменялись координаты полюса. Так, незначительное изменение координат за время от средней юры до палеогена включительно соответствует, если судить по числу намечающихся в меловых и палеогеновых отложениях зон с противоположными направлениями I_n , не более десяти обращением полярности земного магнитного поля — за промежуток времени порядка 100 млн. лет. С другой стороны, только в течение плиоцена (~ 10 млн. лет) полярность магнитного поля Земли изменялась по крайней мере 13 раз и в соответствии с этим, изменение координат северного полюса в течение плиоцена довольно значительно. Эта закономерность подтверждается также и литературными данными для более ранних эпох (см. стр. 61—62).

Сравнение между собой наших данных, относящихся к различным отрезкам плиоценового времени, показывает, что промежутки времени, которым соответствует одна геомагнитная эпоха, по крайней мере по порядку величины, в плиоцене оставались одинаковыми. Действительно, в разрезах плиоцена Западной Туркмении не было обнаружено таких различий в мощностях магнитных зон, которые необходимо было бы объяснить различной продолжительностью соответствующих им геомагнитных эпох.

Получить точную величину продолжительности геомагнитной эпохи, однако, в настоящее время не так просто.

Этому сейчас мешают два обстоятельства. Во-первых, полнейший разнобой в определениях абсолютной продолжительности четвертичного периода и плиоцена: первая оценивается в 200 тыс. [М. Жинъю, 1952], 500 тыс. [М. Шварцбах, 1955] и 1 млн. лет [В. В. Белоусов, 1954], а вторая — от 6 [М. Жинъю, 1952] до 11 [В. В. Белоусов, 1954] млн. лет. Во-вторых, граница между плиоценом и четвертичной системой в разрезах Западной Туркмении проводится различными авторами по-разному, что связано с тем, что вопрос о корреляции этих разрезов с «классическими» разрезами Западной и Северной Европы нельзя еще считать полностью решенным. До недавнего времени принималось, что апшеронский и акчагыльский ярус принадлежат к верхнему плиоцену, а красноцветная свита соответствует среднему плиоцену. Однако в последнее время была высказана другая точка зрения, получившая поддержку в виде постановления XVIII сессии Международного геологического конгресса «верхнюю границу плиоцена проводить по подошве акчагыльского яруса». Тогда красноцветная свита, подстилаемая отложениями понтического яруса и покрываемая акчагылом, будет соответствовать уже среднему и верхнему плиоцену.

Несомненно, палеомагнитные данные, собранные в достаточном числе, могли бы сказать решающее слово в этих вопросах. Однако сейчас нас интересует решение обратной задачи — как по имеющимся оценкам абсолютного возраста интересующих нас осадков, получить продолжительность одной геомагнитной эпохи плиоцена. Хосперс оценил ее в 0,25—0,5 млн. лет [1955].

Попытаемся и мы получить оценку этого времени, исходя из палеомагнитных данных, полученных в Западной Туркмении.

От начала отложения красноцветной свиты Малого Балхана и до верхнеапшеронского времени, по нашим данным, можно насчитать 13 геомагнитных эпох. Принимая, что от верхнего апшерона до нашего времени прошла половина эпохи нормального поля, следует считать, что от конца нижнего плиоцена нас отделяет 13,5 геомагнитных эпох. Это по Жинъю составляет 4,2, а по Марбли [В. В. Белоусов, 1954] — 8,3 млн. лет. Соответственно получаем

продолжительность одной геомагнитной эпохи в 0,3 и 0,6 млн. лет. Эти цифры находятся в хорошем согласии с оценкой Хосперса (0,25—0,5 млн. лет). Так как у нас нет никаких данных для того, чтобы отдать предпочтение какой-либо из четырех цифр, как наиболее верной, приходится вычислить из них среднее и считать, что одна геомагнитная эпоха в плиоцене охватывала промежуток времени в $0,4 \pm 0,1$ млн. лет.

Что касается средней продолжительности одной геомагнитной эпохи в меловое и палеогеновое время, то она, составляла, по-видимому, около 7—10 млн. лет.

§ 7. Опыт расчленения и корреляции некоторых разрезов плиоцена Западной Туркмении палеомагнитным методом

Результаты изучения природы вектора естественной остаточной намагниченности осадочных пород Западной Туркмении, характера изменения его направления по разрезам и степени выдержанности этого направления по латерали, изложенные в предыдущем разделе, позволяют сделать обоснованный вывод о возможности корреляции и расчленения разрезов плиоценовых отложений Западной Туркмении палеомагнитным методом. Кратко сформулируем те основные положения, которые дают возможность сделать этот вывод.

1. Плиоценовые отложения Западной Туркмении содержат довольно большой процент пород, сохранивших первоначальное направление естественной остаточной намагниченности, отвечающее направлению вектора локального земного магнитного поля эпохи образования осадка.

2. Эти породы нетрудно отделить от пересмагнитченных, выделив таким образом данные, характеризующие магнитное поле эпохи отложения каждой толщи.

3. По этим данным, в разрезах плиоценовых отложений Западной Туркмении выделяются магнитные зоны с определенным, нормальным или обратным направлением вектора естественной остаточной намагниченности, отвечающие двум полярностям магнитного поля Земли в плиоцене.

4. Нормальные и обратные магнитные зоны в разрезах чередуются между собой, отражая ритмические изменения полярности магнитного поля Земли, происходящие через каждые 400 тыс. лет.

5. Магнитные зоны не только прослеживаются в латеральном направлении в пределах одной структуры, но даже в весьма удаленных друг от друга разрезах сопоставляются между собой.

6. Корреляция разрезов путем сопоставления магнитных зон будет носить абсолютный характер, поскольку границы между зонами соответствуют переменам полярности земного магнитного поля, происходящим одновременно по всей Земле.

7. По этой же причине расчленение осадочных толщ на зоны будет являться универсальным, причем каждая зона будет соответствовать определенному промежутку времени — 400 тыс. лет.

Эти факты позволили нам произвести опытную корреляцию и расчленение плиоценовых отложений Челекена, Малого Балхана и Кюрендага.

Обнажающаяся часть красноцветной свиты Челекена, как уже было сказано, была пройдена нами с отбором ориентированных образцов по пяти профилям, пересекающим центральную, сильно расчлененную сбросами часть Челекенской складки — одновременно с послойным описанием соответствующих разрезов, которое производилось Н. Н. Форшем и С. Н. Колядным. Этими же геологами в ходе полевых работ было определено положение в разрезе каждого тектонического блока, ограниченного сбросами. Таким образом, наши образцы получили надежную привязку к разрезам по каждому профилю, что дало возможность построить график изменения восприимчивости и величины естественной остаточной намагниченности, а также склонения и наклона вектора естественной остаточной намагниченности по каждому из четырех разрезов (на рис. 42 в качестве примера приведены характеристики по разрезу профиля I—I). Затем соответствующие графики были сопоставлены между собой.

На рис. 43—46 приведено сопоставление изменений χ , I_n , D и J по каждому из разрезов, составленных по профилям I—I, II—II, III—III, IV—IV и V—V (см. рис. 7 стр. 74). Графики χ , I_n , D и J составлены только по данным, относящимся к красноцветным глинам и алевролитам и, следовательно, отражают изменения магнитных параметров по разрезу именно для этих пород. Песчаники не принимались во внимание по той простой причине, что их очень мало в нашей коллекции, тогда как в разрезе они составляют более половины его по мощности; при учете образцов песчаников изменения магнитных параметров, характерные для алевролитов и глин исказились бы, а в результате мы не получили бы и какого-то среднего их изменения по разрезу, так как песчаники у нас представлены непропорционально их значению в разрезе. Причина же такого умышленно непропорционального представительства пород в коллекции ясна из предыдущего изложения (см. стр. 139—141).

Способ построения графиков изложен в гл. II, § 4.

Рассмотрим сначала изменения по разрезам скалярных магнитных характеристик. Легко заметить, что эти изменения в деталях не совпадают для различных разрезов, однако общий характер их сохраняется для всех четырех разрезов. Магнитная восприимчивость, изменяясь довольно мало, все же во всех случаях обнаруживает ясную тенденцию к увеличению сверху вниз (рис. 43). Величина естественной остаточной намагниченности показывает более значительные и более дифференцированные

изменения в вертикальном направлении (рис. 44). Будучи высшей в первой и второй пачках, она ниже уменьшается, достигает минимума в середине четвертой пачки, затем снова возрастает и держится примерно на одном уровне до конца. Такой характер изменения величины I_n сохраняется по всем четырем изученным разрезам. Из графиков λ и I_n видно, что обнажающуюся часть красноцветной свиты Челекена по величинам и соотношению λ и I_n можно разбить на три части — верхнюю (первая и вторая пачки) — с высокими значениями I_n и умеренными λ , среднюю (третья и четвертая пачки) — с пониженными значениями I_n и умеренными λ и нижнюю (пятая, шестая и седьмая пачки) — с повышенными значениями I_n и λ . Средние значения I_n и λ для этих трех частей толщи (по всем разрезам) приведены в табл. 22 (числитель — I_n , знаменатель — λ).

Таблица 22

Значения I_n и λ по разрезам красноцветной свиты Челекена

Части	Разрезы				
	IV—IV	II—II	I—I	V—V	III—III
Верхняя	12,9	16,8	18,0	—	11,4
	20,6	21,4	22,0		18,4
Средняя	8,2	7,4	8,5	6,9	8,6
	21,0	20,7	22,9	20,4	21,0
Нижняя	—	12,7	11,8	—	10,7
		27,1	26,6		22,1

Само собой разумеется, что это расчленение, как и корреляция разрезов по величинам λ и I_n может иметь лишь местное значение.

Перейдем к рассмотрению изменения направления вектора естественной остаточной намагниченности по изученным разрезам. Эти изменения выражены в виде углов склонения и наклонения, изменения значений которых по разрезам изображаются графиками рис. 45 и 46.

Графики показывают сильные колебания склонения и наклонения вектора естественной остаточной намагниченности — от значений, близких к современным значениям соответствующих элементов геомагнетизма в Западной Туркмении до прямо им противоположных. При этом ход склонения и наклонения совершенно одинаков по всем разрезам. Первая, вторая и верхняя часть тре-

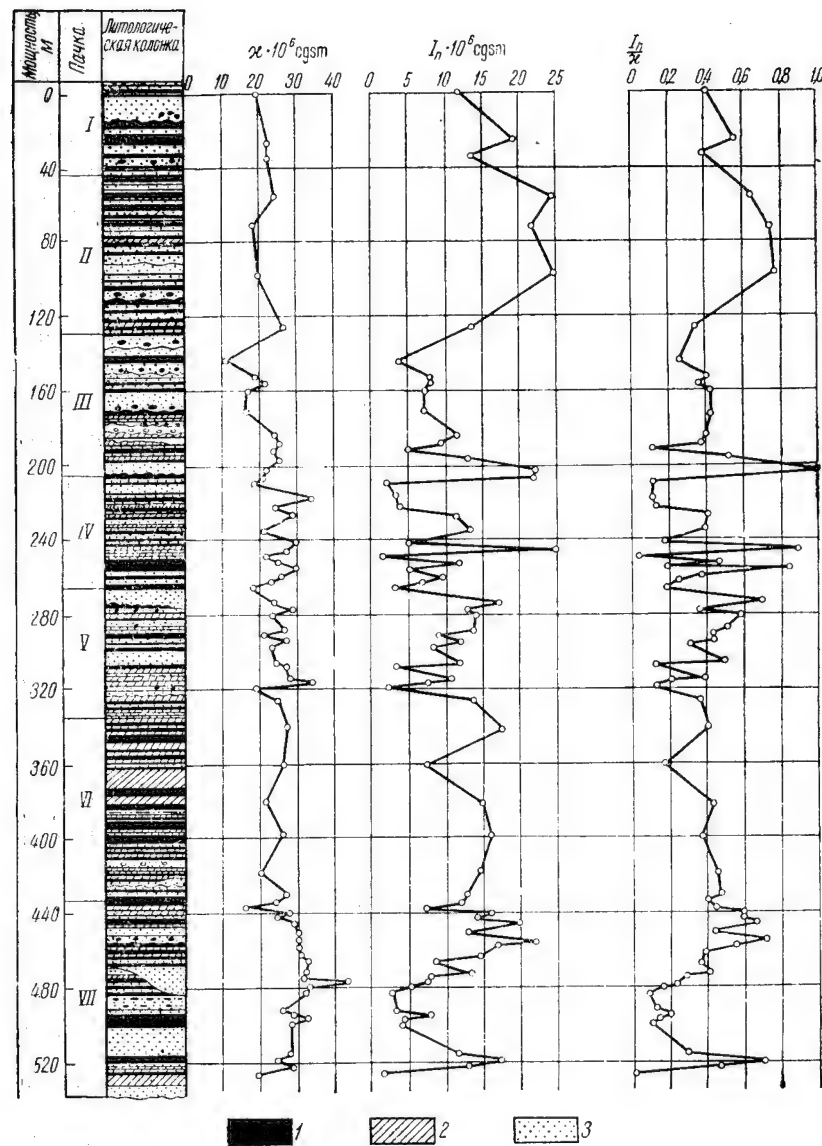
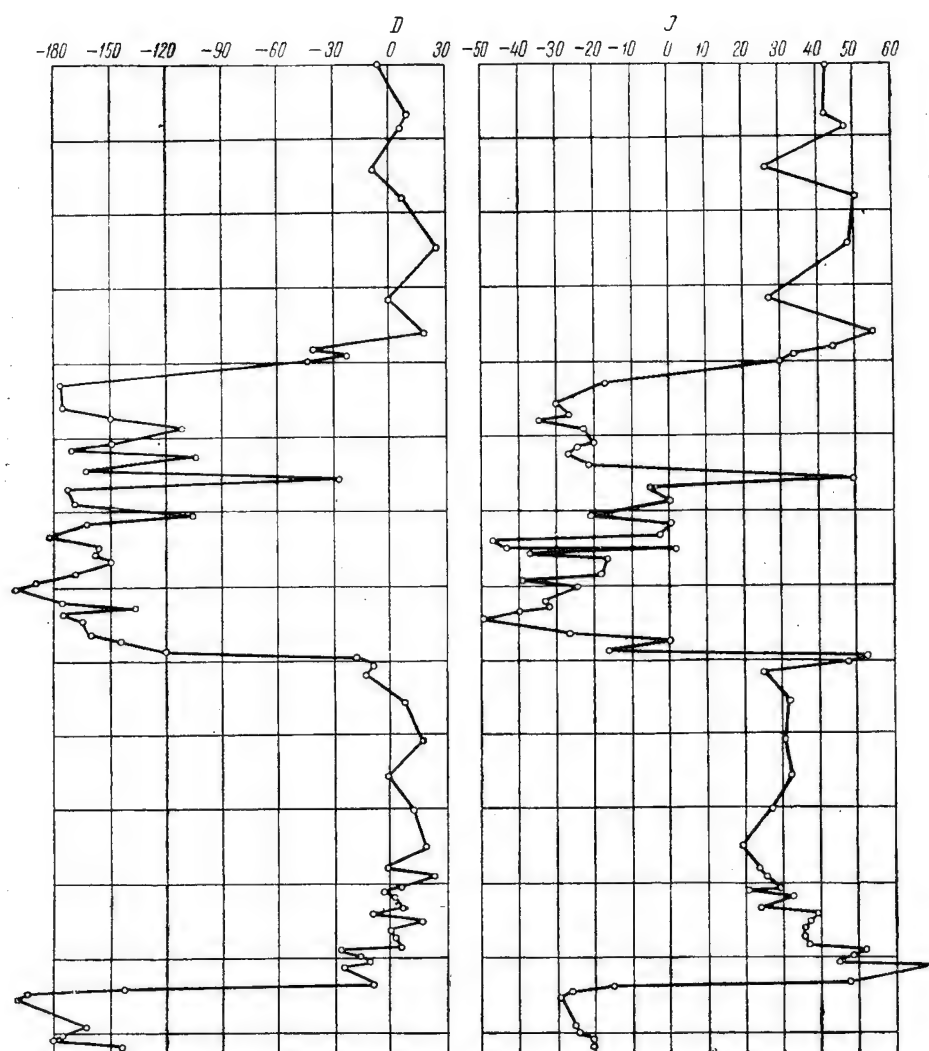


Рис. 42. Магнитные характеристики отложений красноцветной свиты Челе-

1 — глины; 2 — алевролиты;



кена по разрезу профиля I—I. Литологическая колонка по С. Н. Колядному.

З — песок.

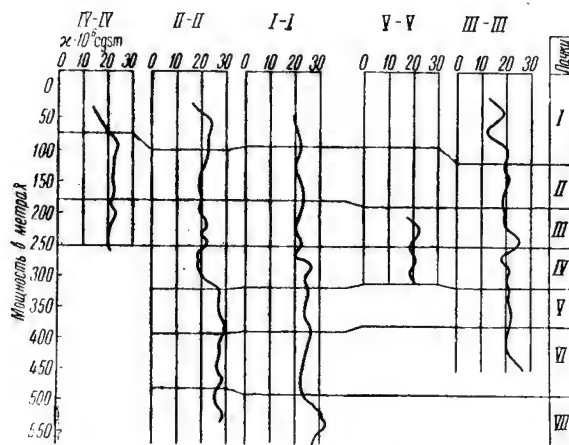


Рис. 43. Изменения магнитной восприимчивости по разрезам красноцветной свиты хр. Чохрак (п-ов Челекен).

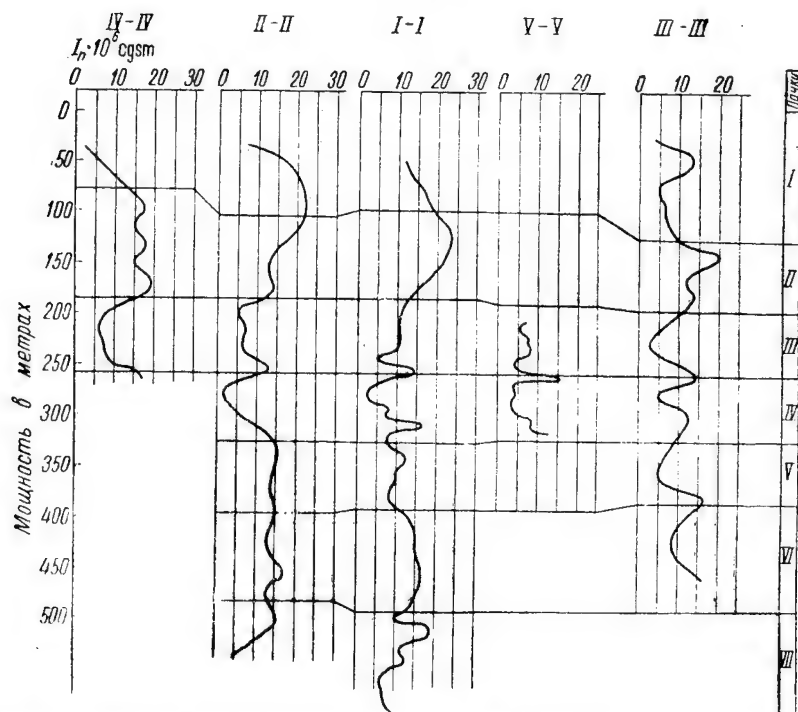


Рис. 44. Изменения естественной остаточной намагниченности по разрезам красноцветной свиты хребта Чохрак (п-ов Челекен).

твей пачки по всем разрезам характеризуются значениями склонения, близкими к нулю, затем наблюдается довольно быстрое изменение склонения на обратное; максимальное отклонение до-

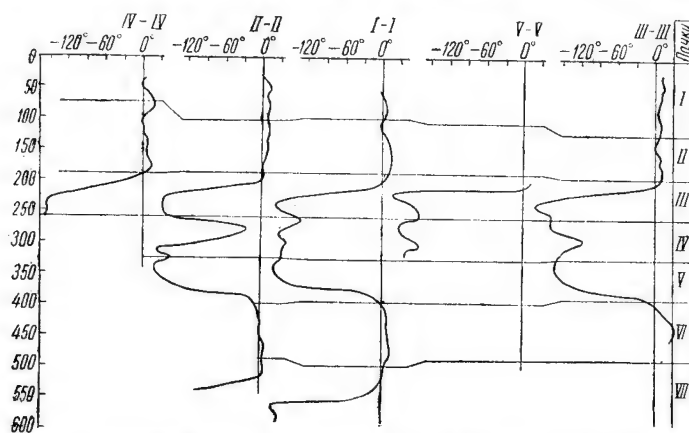


Рис. 45. Ход магнитного склонения по разрезам красноцветной свиты хр. Чохрак (п-ов Челекен).

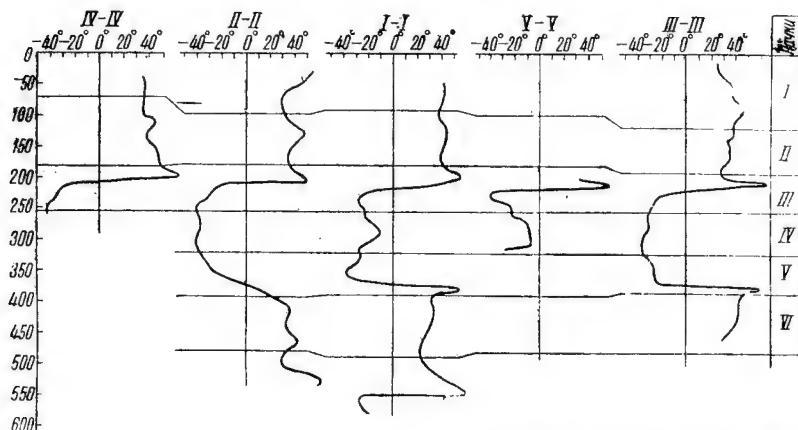


Рис. 46. Ход магнитного наклонения по разрезам красноцветной свиты хр. Чохрак (п-ов Челекен).

стигается в низах третьей пачки. После некоторого возвращения к нулевым значениям в середине четвертой пачки, разного для различных разрезов, кривая снова отклоняется до значений, близких к 180° . В нижней части пятой пачки значения склонения вновь быстро падают до нуля, остаются невысокими положительными в шестой и верхней части седьмой пачки, а затем наблюдается

новое изменение склонения на обратное. Кривые наклонения имеют аналогичный вид, причем склонениям, близким к нулю, всегда соответствуют положительные значения наклонения, а близким к 180° — отрицательные.

Такой характер изменения склонения и наклонения вектора остаточной намагниченности в вертикальном направлении позволяет провести корреляцию разрезов просто путем сопоставления полученных кривых D или J по всем разрезам, добиваясь наилучшего их согласия между собой передвижением по вертикали друг относительно друга. Как легко убедиться, если это проделать для кривых рис. 45 и 46, то получим взаимное вертикальное расположение разрезов, весьма близкое к тому, которое дано Н. Н. Форшем, сопоставившим эти разрезы по пачкам, выделенным на основании выявления крупных ритмов осадкообразования.

Проведенная таким способом корреляция также в значительной степени должна иметь местное значение. Причина этого ясна. Дело в том, что кривые склонения и наклонения построены по всем красноцветным глинам и алевролитам. Следовательно, данные, относящиеся к породам шестого магнитного типа, подвергавшимся существенным вторичным изменениям, были исключены; тем самым влияние местных условий также было в основном исключено. Однако это влияние проявилось, кроме того, и в том, что в силу ряда причин, несомненно связанных с составом осадков и условиями их образования, некоторые красноцветные глины оказались неспособными, даже при видимом отсутствии вторичных изменений, сохранить до настоящего времени первоначальное направление естественной остаточной намагниченности.

Частично и полностью перемангнитенные красноцветные глины были выделены с помощью круга перемангничивания; все они локализовались в четвертой пачке. Этим и объясняется наличие «провалов» в кривых D и J в середине четвертой пачки. Таким образом, если построить графики D и J исключительно по данным, относящимся к полностью магнитностабильным образцам, то единственным отличием новых кривых от первоначальных будет отсутствие «провалов» в середине четвертой пачки. Для иллюстрации приводим исправленные сводные кривые изменения D и J , составленные по материалам всех разрезов (см. рис. 35). Характер этих кривых обсуждался в предыдущем разделе.

Таким образом, несмотря на некоторые искажения, вносимые частично нестабильными породами, можно считать, что полученные графики склонения и наклонения в основном отражают изменения магнитного поля Земли в эпоху отложения изученной толщи и, прежде всего и главным образом, ритмические перемены знака полярности земного магнитного поля, происходившие одновременно по всей Земле.

По этой причине корреляция разрезов по графикам D и J будет в принципе носить абсолютный характер, а схема расчленения изучаемых отложений, составленная на основе этих графиков, будет универсальной, т. е. пригодной для всех тех разновозрастных с ними образований, которые хотя бы частично сложены магнитностабильными породами.

Кривые склонения и наклонения, как видно из рис. 35, характеризуются резкими изменениями, в промежутках между которыми значения D и J почти не меняются. Это является очень хорошим отражением характера изменения геомагнитного поля в геологическом масштабе времени: длительные, в сотни тысяч и миллионы лет, эпохи устойчивых состояний магнитного поля Земли — нормального или обратного, разделяются относительно короткими промежутками времени (около 10 000 лет), в течение которых быстро меняется полярность магнитного поля. Все это подсказывает и наиболее рациональный способ расчленения и корреляции разрезов по вектору естественной остаточной намагниченности: выделение палеомагнитных зон, характеризующихся нормальным или обратным направлением вектора I_n и корреляция по границам между этими зонами.

Для того, чтобы границы между палеомагнитными зонами были изохронными для всей Земли, они должны отвечать какому-либо определенному состоянию магнитного поля Земли, которое последнее получает единственный раз в процессе перемены знака своей полярности.

Имеющийся в нашем распоряжении материал, а именно, характер изменения направления I_n в переходных между зонами слоях, говорит о том, что изменение знака магнитного поля происходило путем вращения геомагнитной оси; при этом магнитный полюс проходил где-то западнее нашего района. Такой характер инверсии магнитного поля находится в полном согласии с гипотезой Ранкорна [1955], связывающей инверсию с изменением конвективного движения в ядре Земли, при котором возникает, а затем начинает преобладать диполь, расположенный в экваториальной плоскости.

Совпадение выводов, полученных совершенно независимо и принципиально разными путями, само по себе примечательно и, кроме всего прочего, подтверждает вероятность трактовки процесса инверсии геомагнитного поля как вращения геомагнитной оси.

Если это действительно так, и это вращение было плавным (что еще неизвестно), то границы между палеомагнитными зонами следовало бы проводить там, где склонение и наклонение соответствует положению магнитного полюса на экваторе того времени. Однако для простоты и в силу неизвестности деталей процесса инверсии, границы между зонами можно проводить и в том месте, где кривая наклонения пересекает ось нулевых значений,

или же в том месте, где кривая склонения пересекает ось $D = -90^\circ$.

Предположив, что инверсия магнитного поля Земли состоит в однократном пересечении магнитным полюсом всех параллелей и что полное изменение магнитного поля Земли на обратное происходило за 20 тыс. лет (что в два раза выше оценки Хосперса), можно рассчитать, что границы между зонами, установленные по признаку $J = 0$ или $D = -90^\circ$, будут одновозрастными в пределах тысячи лет даже для такой обширной территории, как весь юг СССР.

Прибавляя к этой тысяче лет ошибку, происходящую от неточности проведения кривых из-за разброса значений D и J для индивидуальных образцов — ошибку примерно такого же порядка — получим суммарную погрешность в 2000 лет (по 1000 лет в обе стороны). Синхронность границ между соответствующими зонами в пределах ± 1000 лет, для геологических целей будет более, чем достаточной.

Мы попытались в опытным порядке произвести расчленение всех изученных нами плиоценовых отложений Западной Туркмении на палеомагнитные зоны и корреляцию их разрезов по границам между зонами (рис. 47).

Границы между зонами для разрезов красноцветной свиты Челекена проводились по точкам $D = -90^\circ$. Для остальных разрезов, ввиду значительно меньшего количества магнитностабильных образцов, эти границы проводились возможно точнее на основе анализа направлений I_n в граничных слоях — как для стабильных, так и для частично перемагнитченных образцов (см. также стр. 147).

Следует отметить, что на настоящем этапе изученности палеомагнетизма плиоценовых отложений Западной Туркмении нельзя было провести палеомагнитную корреляцию изученных разрезов, полностью независимую от геологических данных. Причина этого ясна: при сопоставлении разрезов можно спутать между собой две последовательные одноименные палеомагнитные зоны.

Основным критерием для различения по палеомагнитным данным одноименных зон разного возраста могут служить средние значения склонения и наклонения для этих зон. Различие между ними, при сравнении явно разновозрастных отложений, (табл. 21) достаточно велико, чтобы уверенно отличать, например, верхнеплиоценовые отложения от среднеплиоценовых и последние от палеогеновых.

Для сопоставления достаточно полных разрезов, охватывающих к тому же крупные стратиграфические единицы — такие как система, отдел или несколько ярусов, установление подобных различий в значениях D и J было бы вполне достаточным.

В нашем же случае отдельные разрезы охватывают либо части ярусов и свит, либо как максимум, два яруса. К тому же, в пределах некоторых разрезов по геологическим данным устанавли-

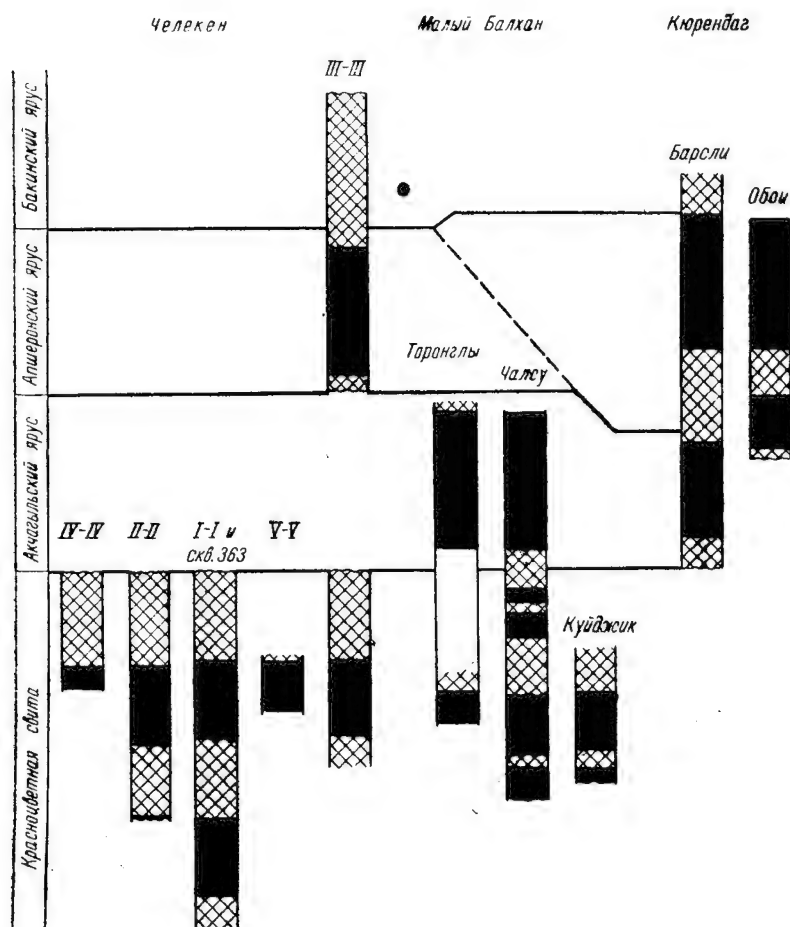


Рис. 47. Магнитные зоны в разрезах плиоценовых и четвертичных отложений Западной Туркмении.

ваются значительные перерывы в осадконакоплении и размывы. Такие перерывы безусловно существовали между апшеронскими и бакинскими отложениями Челекена, где апшеронский ярус в изученном нами разрезе представлен лишь своим нижним подъярусом и частью среднего. Имеются указания на наличие перерыва между

акчагыльскими и апшеронскими отложениями Кюрендага. Так, по мнению Г. И. Попова [1956], нижняя часть последних там отсутствует. Кроме того, возможны существенные размывы внутри отложений красноцветной свиты Малого Балхана.

В этих условиях возможность различения по направлению I_n соседних (а не удаленных) одноименных зон имела бы громадное значение. Посмотрим, какова эта возможность для изученных нами разрезов плиоцена. В табл. 23 приведены средние значения склонения для каждой пары из верхних десяти палеомагнитных зон. Для обратно намагниченных зон брались значения D , отличающиеся на 180° от действительных. Значения наклонения не приводятся, так как они в большей степени зависят от частичной магнитной нестабильности пород и степени их уплотнения, и поэтому менее пригодны для корреляции.

Таблица 23

Изменение средних значений склонения с возрастом для различных разрезов плиоценовых и нижнечетвертичных отложений Западной Туркмении

Ярус, свита	Зоны	Склонение D						Радиус круга доверия
		Челекен	Малый Балхан	Кюрендаг	Среднее	Разница в последовательных значениях	Отклонения от среднего значения	
Бакинский и апшеронский	0,1	11	—	8	10	—	3	4,0
Апшеронский	2,3	—5	—	—10	—8	—18	3	11,8
Акчагыльский	4,5	8	—9	4	1	9	9	7,7
Красноцветная	6,7	14	—	—	14	13	—	4,1
»	8,9	8	—	—	8	—6	—	5,8

Как видно из табл. 23, разница в последовательных значениях склонения имеется, однако она часто сравнима с отклонениями от средних значений D , полученных по данным изучения разных разрезов. Это и служит основанием для того вывода, что на настоящем этапе изученности средние значения D и J еще не могут служить безошибочным признаком для различения последовательных одноименных зон. Сравнение приведенных в табл. 23 отклонений от $D_{ср}$ с величинами радиусов кругов доверия a для тех же отложений показывает, что причиной этого является просто недостаточное число исследованных образцов. Поэтому можно надеяться, что при более подробном палеомагнитном изучении отложений, средние значения склонения, вычисленные для тех или иных

отрезков разреза, приобретут громадное значение и для детальной корреляции разрезов.

В нашем же случае, с целью корреляции изученных разрезов необходимо было взять за основу принятую в настоящее время схему расчленения разрезов плиоценовых отложений Западной Туркмении на крупные подразделения — ярусы и свиты. Кроме того, при сопоставлении апшеронских отложений Челекена и Кюрендага мы приняли схему Г. И. Попова и считали несомненными следующие положения.

1. Начало отложения красноцветной свиты для тех точек Малого Балхана, где нами были пройдены ее разрезы (в пределах 20 км) не может разниться более чем на 500 тыс. лет (что соответствует здесь более 50 м мощности).

2. Акчагыльский бассейн в каждый из трех районов (Челекен, Малый Балхан, Кюрендаг) пришел впервые тогда, когда в любом другом из этих районов он успел отложить осадки не более 200 м мощности.

3. Крупных размывов, уничтожавших более чем по 100 м мощности каждый и перерывов в отложении осадков, охватывающих более 0,5 млн. лет, не было ни внутри красноцветной свиты, ни в ее кровле, ни в отложениях акчагыльского и апшеронского ярусов.

Справедливость этих положений, как нам кажется, довольно вероятна и вряд ли стала бы оспариваться. Некоторые сомнения могут возникнуть только в отношении внутриформационных размывов в красноцветной свите Малого Балхана, и этот вопрос, безусловно, подлежит специальному исследованию.

Кроме выявления разницы в средних значениях склонения и наклонения, намечается еще одна, очень интересная возможность отличить друг от друга две последовательных одноименных зоны — это произвести очень частый отбор образцов из пограничных между зонами слоев с целью выявления деталей изменения магнитного поля Земли в процессе обращения знака его полярности. Очевидно, что это изменение не могло происходить каждый раз совершенно одинаковым образом. Различие может быть весьма существенным: так, если сравнить изменение направления I_n при переходе от последней зоны обратной намагниченности в красноцветных отложениях к зоне нормальной намагниченности (рис. 34) с изменениями I_n в переходных слоях акчагыльских отложений Кюрендага (рис. 30а), то бросается в глаза, что хотя в обоих случаях вектор I_n проходит через западные румбы, в первом случае его конец описывает дугу на нижней полусфере, а во втором — на верхней. Возможность различения одноименных магнитных зон по характеру изменения направления I_n в пограничных слоях, безусловно, заслуживает изучения.

Для привязки разрезов к абсолютной шкале времени была принята полученная нами оценка продолжительности одного геомагнитного ритма — 800 тыс. лет. Кроме того мы предположили, что настоящий момент времени приходится примерно на середину эпохи устойчивого состояния магнитного поля Земли. Это предположение в значительной мере условно и требует, конечно, проверки.

Исходя из всех этих, более или менее очевидных, предположений и была проведена опытная корреляция и расчленение изученных разрезов плиоцена Западной Туркмении. Весь разрез, до подошвы красноцветной свиты Малого Балхана, оказался расчлененным на 14 палеомагнитных зон, перенумерованных сверху вниз (от 0 до 13). К нулевой зоне относятся бакинские и все выше лежащие отложения до современных включительно. Первая зона соответствует верхней части апшеронских отложений, вторая — средней и третья — нижней их части. Четвертая зона охватывает низы апшеронских и верхи акчагыльских отложений. Далее, остальной части акчагыльских отложений соответствует пятая зона и самые верхи шестой. Шестая — тринадцатая зоны являются уже подразделениями красноцветной свиты. Отметим, что стратиграфические границы заняли определенное возрастное положение, одинаковое для всех изученных разрезов. На первый взгляд может показаться, что мы получили только то, из чего исходили (см. положения 1, 2 стр. 175). Однако это совсем не так. Дело в том, что исходные положения эквивалентны только утверждению, что стратиграфические границы, установленные геологическими методами, не могут для разных разрезов отличаться по возрасту более чем на 500 тыс. лет, т. е. попадать в следующую или предыдущую одноименную палеомагнитную зону. Наши же данные указывают на определенное положение этих границ и внутри зон, причем соответствующие возрастные колебания стратиграфических границ, как видно, (рис. 48) не превышают 50 тыс. лет в обе стороны.

Таким образом, мы получили независимое подтверждение синхронности стратиграфических границ, установленных геологическими методами еще до нашей работы. С другой стороны, такое согласие с геологическими данными, полученное при первом же пробном испытании нового метода, как нам кажется, свидетельствует о его перспективности.

На основании проведенной корреляции разрезов плиоценовых отложений Западной Туркмении можно сделать следующие выводы об их взаимоотношении.

1. Обнажающаяся часть красноцветной свиты Челекена соответствует верхней трети красноцветных отложений Малого Балхана («тороглинской свиты» Али-Заде).

2. Апшеронские отложения Кюрендуга, как показывает палеомагнитное сопоставление с Челекеном, не могут быть представлены

там всеми своими тремя подъярусами. Это говорит в пользу схемы Г. И. Попова.

3. Значительного возрастного скольжения стратиграфических границ в пределах Западной Туркмении не наблюдается (рис. 48 показывает небольшое повышение границ с запада

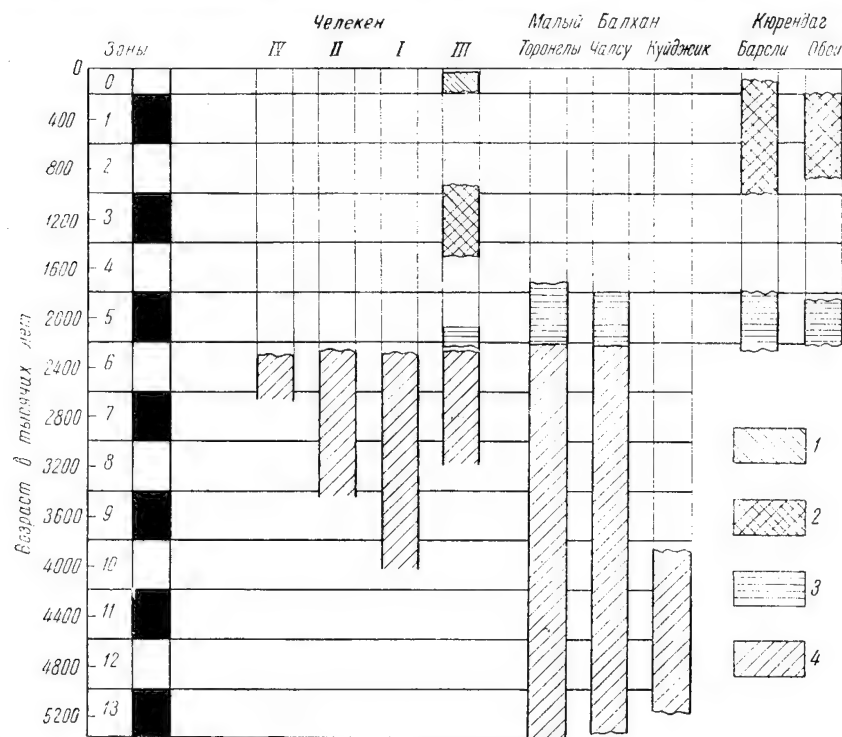


Рис. 48. Схема возрастного сопоставления некоторых разрезов плиоцена Западной Туркмении по палеомагнитным зонам:

1 — бакинский ярус; 2 — акхперовский ярус; 3 — акчагыльский ярус; 4 — красноярский свита.

на восток, но возможно, что это смещение вызвано лишь недостаточной магнитной изученностью разрезов).

Выводы эти, конечно не претендуют на новизну или оригинальность и приведены нами в основном лишь для иллюстрации того, какой круг вопросов стратиграфии может решать палеомагнитный метод. Кроме того, метод позволяет еще, как мы видели, осуществить привязку разрезов к шкале абсолютного времени и определить тем самым возрасты и продолжительности соответствующих отрезков геологического времени. Схема рис. 48

дает следующие цифры для отрезков времени, соответствующих среднему и верхнему плиоцену (табл. 24).

Таблица 24

Предварительная привязка по палеомагнитным данным отрезков геологического времени к абсолютной шкале

Геологический возраст	Возраст в тысячах лет		Продолжительность
	конца	начала	
Апшеронский век	200	1600	1400
Акчагыльский век	1600	2300	700
Век красноцветной свиты	2300	5400	3100

Приведенные цифры, конечно, не являются окончательными и в дальнейшем могут измениться — постольку, поскольку будет уточнена продолжительность одного геомагнитного ритма. Кроме того, мы исходили из одинаковой продолжительности ритмов в плиоцене, что, хотя и вероятно, но еще не может считаться доказанным.

Глава III

ПАЛЕОМАГНИТНЫЕ РАБОТЫ В ДРУГИХ РАЙОНАХ И ПЕРСПЕКТИВЫ ПАЛЕОМАГНИТНОГО МЕТОДА

§ 1. Палеомагнетизм некоторых палеозойских и триасовых отложений Русской платформы

Весьма обнадеживающие результаты, полученные при изучении естественной остаточной намагниченности осадочных пород Западной Туркмении, побудили нас, с целью выяснения возможностей палеомагнитного метода, произвести рекогносцировочное палеомагнитное изучение более древних пород другой геологической провинции. Имелось в виду выяснение ряда вопросов палеомагнетизма, связанных с миграцией полюсов и инверсиями геомагнитного поля и проверка вывода относительно довольно широкого распространения явления магнитной стабильности осадочных пород.

Палеозойские и триасовые отложения северной части Русской платформы и Предуралья могли бы послужить благодарными объектами такого рода исследований, учитывая, с одной стороны, широкое развитие среди них красноцветных пород и возможность сопоставления результатов с данными, уже полученными при изучении разновозрастных им образований, а с другой — практическую ценность, которую представляло бы, в случае успеха опытных работ, применение палеомагнитного метода для решения ряда вопросов стратиграфии этих отложений.

Исследованиями затронуты пока только верхнепермские и триасовые отложения Пермской и Кировской областей, а также ордовикские отложения Ленинградской области (работы продолжаются). Для изучения были выбраны разрезы ветлужского (нижний триас) и татарского (верхняя пермь) ярусов по верхнему течению р. Вятки (от г. Слободского до с. Нагорского) казанских и уфимских отложений, выступающих в береговых обрывах р. Камы от г. Перми до г. Осы и ордовикских отложений, обнажающихся по р. Тосно близ ст. Саблино Октябрьской железной дороги.

Методика отбора ориентированных образцов, измерения их магнитных свойств и обработки результатов не отличалась от

применявшейся при палеомагнитных исследованиях отложений Западной Туркмении.

Нижнетриасовые отложения изучались в обнажении на правом берегу р. Вятки у дер. Путятино в 30 км ниже с. Нагорского (рис. 49). Здесь они представлены 40-метровой толщей песков с конгломератами в нижней части и с прослоями красноцветных глин. Слои падают на запад-северо-запад под углами 4—7°. Собрано 9 образцов красно-коричневых глин и серовато-коричневых сильно глинистых песков из шести точек разреза. Магнитная восприимчивость этих пород колеблется в пределах 28,8 — $249,0 \cdot 10^{-6}$ CGSM, ($\chi_{\text{ср}} = 116,9 \cdot 10^{-6}$ CGSM), а величина естественной остаточной намагниченности — от $0,6 \cdot 10^{-6}$ до $36,3 \cdot 10^{-6}$ CGSM ($I_{\text{нср}} = 14,7 \cdot 10^{-6}$ CGSM).

Рассматривая направления естественной остаточной намагниченности (рис. 50а), можно сказать, что среди рассматриваемых пород встречаются породы различной степени магнитной стабильности. Средние значения склонения и наклонения составляют: $D_{\text{ср}} = 235$, $J_{\text{ср}} = 21$, а с учетом поправки на неполную магнитную стабильность — $D_{\text{ср}} = 222$, $J_{\text{ср}} = -19$.

Татарский ярус в районе верхнего течения р. Вятки представлен мощными толщами коричнево-красных, преимущественно песчаных глин и мергелей с многочисленными прослоями голубых песчаников и мергелей, чередующимися с толщами песков, серых известняков и розовых мергелей. Общая мощность яруса здесь составляет 485 м. Отложения татарского яруса изучались в обнажениях у дер. Путятино и в 13 км ниже по течению р. Вятки, у с. Сырьяны (в этих обнажениях они падают на запад-северо-запад под углами от 5° до 23°), а также у г. Слободского (здесь эти отложения залегают почти горизонтально). Обнажения дополняют друг друга, благодаря чему оказалась изученной большая часть всей толщи.

Ориентированные образцы отбирались парами через каждые 5—12 м истинной мощности. При отборе главное внимание уделялось красноцветным глинам. Всего отобрано 74 образца.

Магнитная восприимчивость красноцветных пород изменяется в пределах $7,8 - 115,8 \cdot 10^{-6}$ CGSM ($\chi_{\text{ср}} = 33,0 \cdot 10^{-6}$ CGSM), величина естественной остаточной намагниченности от $0,6$ до $34,8 \cdot 10^{-6}$ CGSM ($I_{\text{нср}} = 7,0 \cdot 10^{-6}$ CGSM). Розовые и серые известняки и мергели всегда оказывались практически немагнитными (не красноцветные пески не отбирались).

Красноцветы татарского яруса, как показывает стереограмма (рис. 50б), в значительной степени перематничены в направлении современного земного магнитного поля. Многие направления I_n локализируются близ направления перематничивания, однако

остальные ясно разделяются на две группы: с $D_{\text{ср}} = 38$, $J_{\text{ср}} = 57$ и $D_{\text{ср}} = 254$, $J_{\text{ср}} = 42$. Как видно из рис. 50б на последнее направление сильно повлияли частично переманчивенные образцы. Используя круг переманчивания, находим значения $D_{\text{ср}} = 211$, $J_{\text{ср}} = -38$.

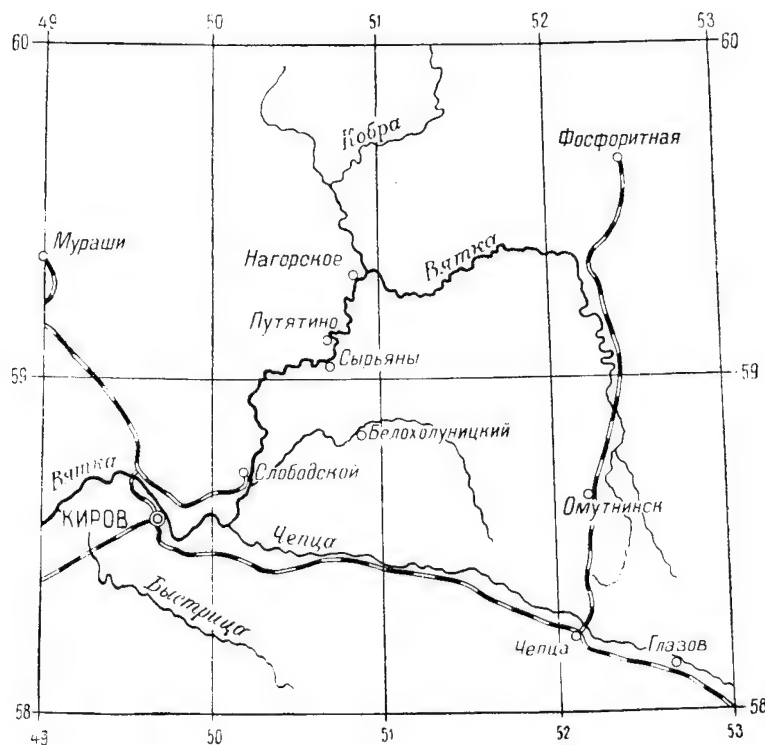


Рис. 49. Обзорная карта палеомагнитных работ в районе р. Вятки.

Казанский ярус изучался в обнажениях правого берега р. Камы (рис. 51) у с. Таборы (верхняя часть яруса) и против г. Осы (нижняя часть). Здесь он сложен коричнево-красными глинами, переслаивающимися с зеленовато- и желтовато-серыми песчаниками и розовыми, белыми и серыми мергелями. Залегание почти горизонтальное. Общая мощность 90 м.

Ориентированные образцы отбирались парами через каждые 5–10 м истинной мощности. Отбирались исключительно коричнево-красные глины. Всего отобрано 24 образца.

Магнитная восприимчивость красноцветных глин казанского яруса колеблется от $17,8 \cdot 10^{-6}$ CGSM до $81,1 \cdot 10^{-6}$ CGSM

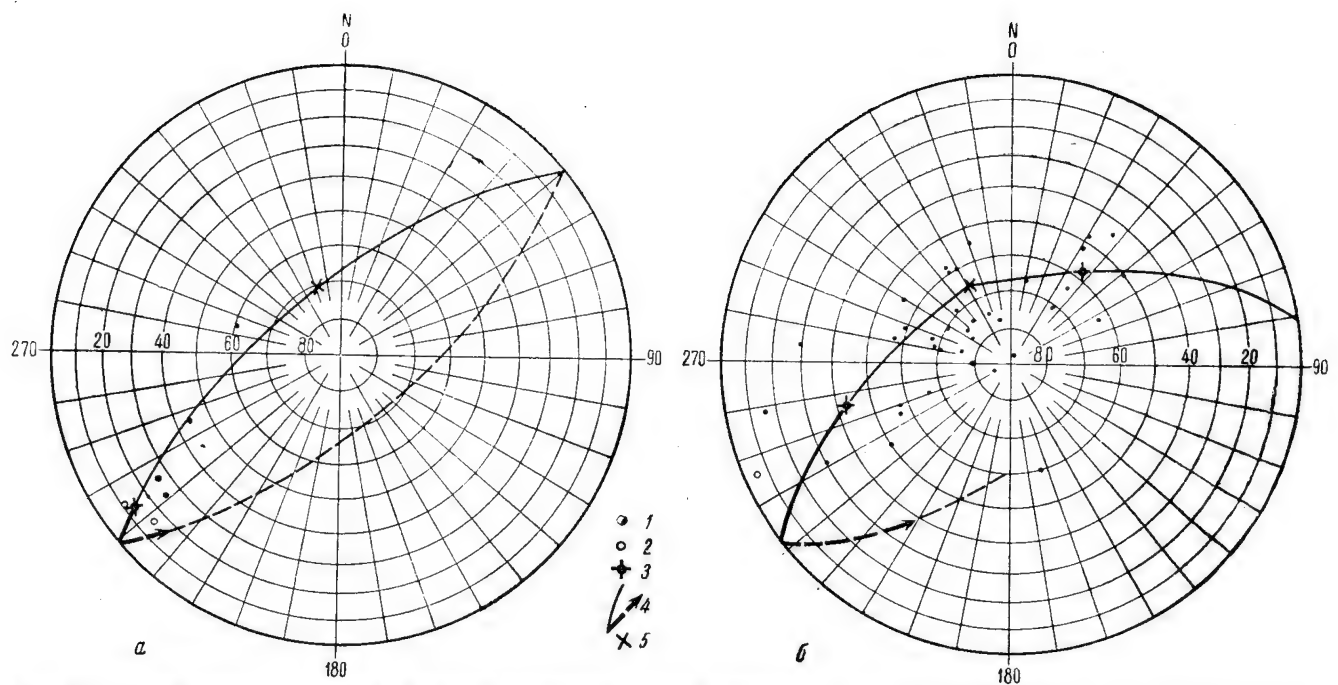


Рис. 50. Направление естественной остаточной намагниченности нижнетриасовых и верхнепермских отложений р.Вятки:
 а) ветлужский ярус, б) татарский ярус.
 1 — направления I_n , спроектированные на нижнюю полусферу; 2 — направления I_n , спроектированные на верхнюю полусферу;
 3 — средние направления I_n для различных групп пород заметной магнитной стабильности; проекции на нижнюю полусферу; 4 — проекция круга перемангничивания и средние направления I_n , исправленные с учетом частичного перемангничивания; 5 — направление перемангничивания.

($J_{\text{ср}} = 33,8 \cdot 10^{-6}$ CGSM), величина естественной остаточной намагниченности — от $0,9 \cdot 10^{-6}$ до $23,4 \cdot 10^{-6}$ CGSM ($I_{\text{нср}} = 6,9 \cdot 10^{-6}$ CGSM). Направление естественной остаточной намаг-

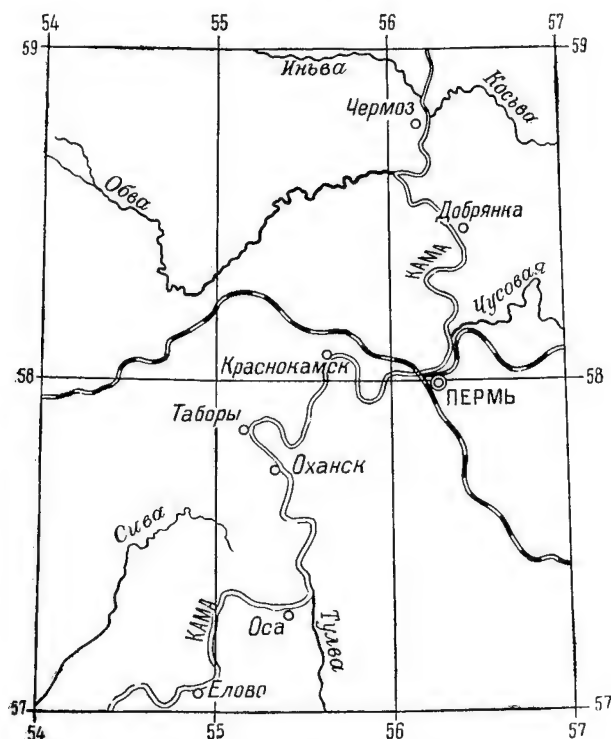


Рис. 51. Обзорная карта палеомагнитных работ по р. Каме.

нитенности этих пород (рис. 52а) указывает на их высокую магнитную стабильность в целом. Небольшая часть образцов обнаруживает частичную нестабильность I_n ; это несколько влияет на средние значения склонения и наклонения ($D_{\text{ср}} = 231$, $J_{\text{ср}} = -16$). Исправленные значения склонения и наклонения — $D_{\text{ср}} = 222$, $J_{\text{ср}} = -42$.

Уфимские отложения изучены только в своей самой верхней и самой нижней частях. Верхние горизонты уфимской свиты изучались в обнажении на правом берегу р. Камы против г. Осы. Здесь они представлены коричнево-красными яркоокрашенными песчанистыми сильно заглипсованными глинами и алевролитами с линзами зелено-серых песчаников. Мощность этих слоев 50 м.

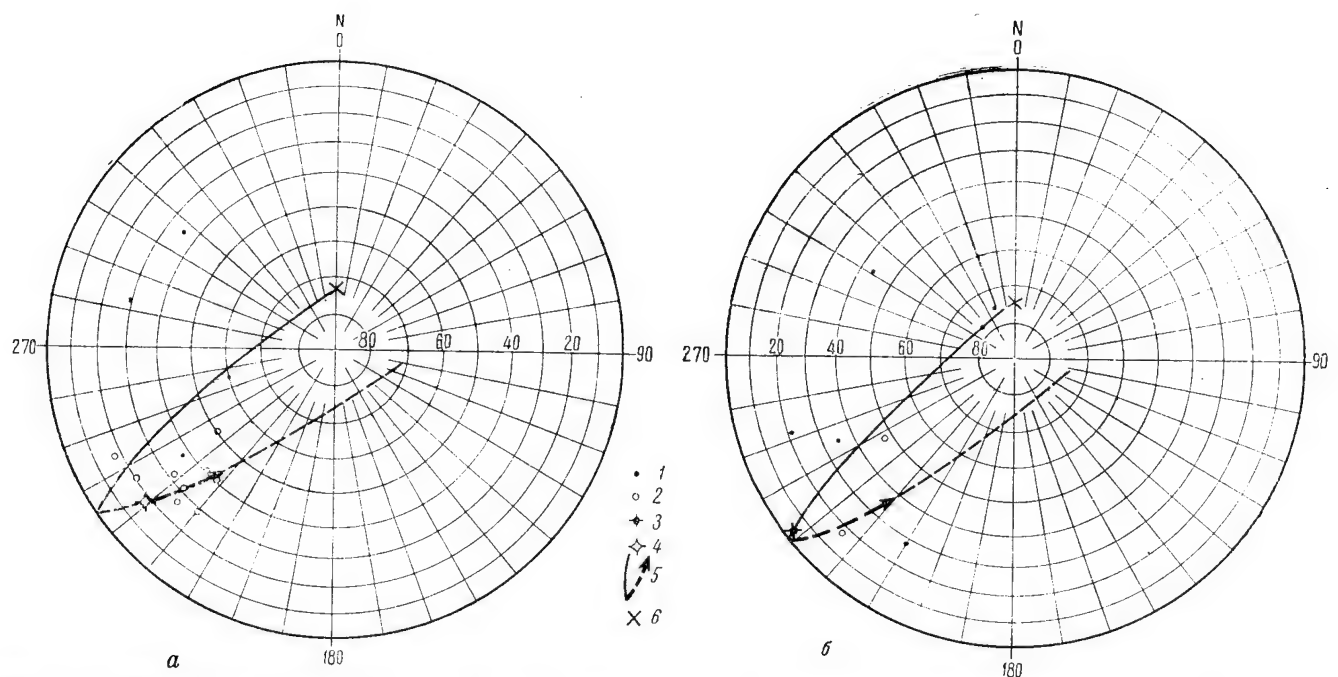


Рис. 52. Направление естественной остаточной намагниченности верхнепермских отложений р. Камы: а) казанский ярус, б) уфимский ярус.
 1 — направления I_n , спроектированные на нижнюю полусферу; 2 — направления I_n , спроектированные на верхнюю полусферу; 3 — среднее направление I_n ; проекция на нижнюю полусферу; 4 — среднее направление I_n ; проекция на верхнюю полусферу; 5 — проекция круга переманчивания и средние направления I_n с учетом частичного переманчивания; 6 — направление переманчивания.

Нижние горизонты (20 м) уфимской свиты выступают в самом г. Пермь. Преобладают серовато-коричневые глины.

Ориентированные образцы отбирались парами через 5—10 м по мощности. Пески при этом игнорировались. Всего было отобрано 16 образцов.

Магнитная восприимчивость изученных пород не выходит за пределы $16,6 \cdot 10^{-6} - 122,6 \cdot 10^{-6}$ CGSM ($\chi_{\text{ср}} = 50,0 \cdot 10^{-6}$ CGSM). Величина естественной остаточной намагниченности колеблется от $1,5 \cdot 10^{-6}$ CGSM до $22,1 \cdot 10^{-6}$ CGSM ($I_{n\text{ср}} = 9,1 \cdot 10^{-6}$ CGSM).

Стереограмма (рис. 52б) указывает на частичную нестабильность I_n этих пород. Некоторые образцы, однако, скорее всего сохранили первоначальное направление I_n неизменным. Средние значения склонения и наклона составляют $D_{\text{ср}} = 232$, $J_{\text{ср}} = 4$, а с учетом частичной нестабильности I_n — $D_{\text{ср}} = 220$, $J_{\text{ср}} = -38$.

Ордовикские отложения Ленинградской области изучены только в своих нижних 10 м, представленных в районе ст. Саблино красноцветными песками, перекрытыми черными и темно-коричневыми сланцами. Выше залегают глауконитовые глины, а затем — известняковая толща. Отобрано 29 ориентированных образцов.

Естественной остаточной намагниченностью из всех изученных пород обладают практически только красноцветные пески и темно-коричневые глинистые сланцы. Пределы изменения и средние значения χ и I_n для этих пород составляют $\chi = 0,0 \cdot 10^{-6} - 30,5 \cdot 10^{-6}$ CGSM ($\chi_{\text{ср}} = 6,9 \cdot 10^{-6}$ CGSM), $I_n = 0,4 \cdot 10^{-6} - 31,6 \cdot 10^{-6}$ CGSM ($I_{n\text{ср}} = 7,8 \cdot 10^{-6}$ CGSM).

По направлению естественной остаточной намагниченности породы резко делятся на две группы (рис. 53). Исключая перемангнитенные образцы, вектора I_n которых сконцентрированы около направления современного магнитного поля, получаем следующие значения: $D_{\text{ср}} = 211$, $J_{\text{ср}} = -35$ и $D_{\text{ср}} = 27$, $J_{\text{ср}} = 58$. Вводя поправку на частичную нестабильность I_n в последние две цифры, получаем $D_{\text{ср}} = 38$, $J_{\text{ср}} = 41$.

Данные, полученные при изучении палеозойских и триасовых отложений, сведены в табл. 25.

Хорошее согласие приведенных координат северного полюса для верхней перми с координатами, полученными на основании изучения пермских отложений юго-западной части США (табл. 12 на стр. 64), в совокупности со вполне удовлетворительной степенью магнитной стабильности верхнепермских пород района рек Камы и Вятки, прямо указывает на то, что вектор естественной остаточной намагниченности здесь отражает состояние и из-

менение во времени древнего магнитного поля Земли в верхнепермскую эпоху.

Очень важно, что знак полярности геомагнитного поля в пермский период по данным, относящимся к Восточной Европе и к Северной Америке, получается один и тот же — обратный знаку

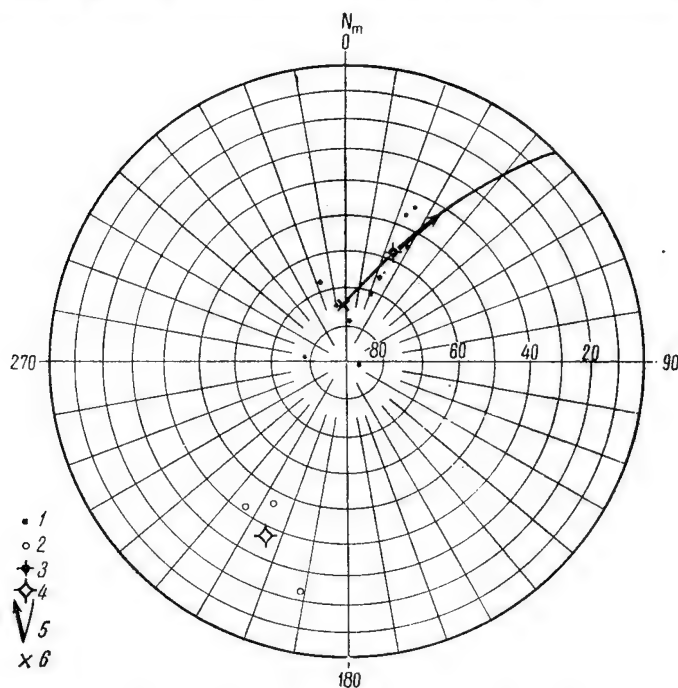


Рис. 53. Направление естественной остаточной намагниченности ордовикских отложений р. Тосно:

1 — направления I_n , спроектированные на нижнюю полусферу; 2 — направления I_n , спроектированные на верхнюю полусферу; 3 — среднее направление I_n для нормально намагниченных пород; проекция на нижнюю полусферу; 4 — среднее направление I_n для обратно намагниченных пород; проекция на верхнюю полусферу; 5 — проекция круга перемангничивания и среднее направление I_n с учетом частичного перемангничивания; 6 — направление перемангничивания.

полярности современного геомагнитного поля. Исключением кажутся данные для татарского века, где выявляются обе полярности, однако необходимо учесть, что красноцветные осадки юго-западной части США, подвергавшиеся палеомагнитному изучению, судя по литературным данным, являются не самыми верхними членами полного разреза перми этого района [Бэйкер (Baker) и Рисайд (Reeside), 1929, Н. Ю. Успенская, 1950], а триасовые отложения, как Северной Америки, так и Англии, обнаруживают оба знака полярности [Клегг и др., 1954, Крир и др.,

Таблица 25

Краткая сводка палеомагнитных данных для некоторых палеозойских и триасовых отложений Русской платформы

Период, эпоха, век	Координаты точки наблюдения		Элементы древнего геомагнитного поля в ней		Радиус круга доверия для вероятности $p=0,95$	Координаты северного полюса Земли		Полярность геомагнитного поля
	широта	долгота	D	J		широта	долгота	
P_2 — T_1 Татарский и ветлужский	59	50	38 211	57 —38	9,8	52	176	+-
P_2 Уфимский и казанский	58	56	221	—40	15,3	45	178	—
O_1 Нижний ордовик	60	30	38 211	41 —35	18,3	42	169	+-

1954; Грахам, 1955]. С другой стороны, геологи, по-видимому, в настоящее время еще не в состоянии дать возрастное сопоставление пермских континентальных образований Северной Америки и Восточной Европы с требуемой степенью детальности.

В этой связи весьма интересен тот факт, что нормально и обратно намагниченные породы в разрезе татарского яруса р. Вятки образуют чередующиеся зоны нормальной и обратной намагниченности, мощностью от 80 до 150 м каждая. Всего насчитывается три зоны обратной и две нормальной намагниченности, причем нижняя зона обратной намагниченности является, по-видимому, непосредственным продолжением зоны, охватывающей казанский ярус и верхнюю часть уфимской свиты Прикамья (средняя часть этой свиты нами не изучалась), а верхняя зона обратной намагниченности продолжается в нижнетриасовые отложения.

По-видимому, следует считать, что продолжительная эпоха обратного геомагнитного поля, охватывающая значительную часть пермского периода, в начале татарского века закончилась, сменившись довольно частыми инверсиями геомагнитного поля, которые продолжались и в триасе. Заметное изменение координат северного полюса в татарский век по сравнению с казанским и уфимским снова указывает на вероятную связь между инверсиями геомагнитного поля и миграцией полюса Земли.

Чередование нормально и обратно намагниченных зон в разрезе татарского яруса, не наблюдающееся в казанских и уфимских

отложениях и весьма вероятная связь этого явления с инверсиями магнитного поля Земли, позволяют ставить вопрос о создании палеомагнитной шкалы для корреляции разрезов верхнепермских красноцветов Волго-Уральской области. Если эта работа завершится успехом, то можно будет надеяться, что палеомагнитный метод окажется в состоянии помочь геологам выяснить строго возрастные соотношения между разрезами пермской и триасовой систем различных регионов и даже континентов.

Несколько слов о результатах, полученных при палеомагнитном изучении ордовикских отложений Ленинградской области. Здесь нормально и обратно намагниченные породы также образуют две зоны, из которых верхняя — зона нормальной намагниченности, а нижняя — зона обратной намагниченности. Ордовикские отложения с точки зрения палеомагнетизма другими авторами не изучались. Это не позволяет с полной уверенностью судить, насколько наши результаты отражают состояние и поведение земного магнитного поля в ордовикский период. Согласие полученных координат северного полюса Земли (табл. 25) с координатами, которые дают другие авторы для силура и девона (табл. 9) до некоторой степени подтверждают предположение, что мы получили характеристику земного магнитного поля ордовика, но все же этот вопрос может быть решен лишь при палеомагнитном изучении отложений этого возраста в других районах.

§ 2. Перспективы палеомагнитного метода и задачи дальнейших работ

Предложить палеомагнитный метод и начать его разработку оказалось возможным в громадной степени благодаря бурному развитию возникшей всего несколько лет назад новой отрасли геофизики — палеомагнетизма *.

Сущность палеомагнитного метода, как мы уже указывали, заключается в решении ряда геологических вопросов путем восстановления древнего магнитного поля Земли и его изменений за интересующий нас отрезок времени — восстановления по вектору естественной остаточной намагниченности горных пород.

Возможность применения палеомагнитного метода при решении ряда вопросов геологии определяется, прежде всего, характером изменений магнитного поля Земли в геологическом масштабе времени. Эти изменения охватывают одновременно всю Землю и заключаются в инверсиях магнитного поля Земли, происходящих

* Правильнее было бы, по-видимому, назвать эту отрасль палеомагнитологией, однако термин «палеомагнетизм» как наименование отрасли геофизики уже неоднократно был использован в нашей и иностранной литературе (напр. М. А. Грабовский и др., 1956), поэтому нет смысла его заменять.

через определенные промежутки времени; инверсии происходят на фоне медленного направленного изменения магнитного поля в результате миграции полюсов.

Второй важной предпосылкой этой возможности является способность широкого класса горных пород приобретать при своем образовании остаточную намагниченность, совпадающую по направлению с вектором локального земного магнитного поля того времени и сохранять эту намагниченность, при благоприятных (и довольно обычных) условиях, до наших дней.

Таким образом, в ряд осадочных и вулканогенных толщ впечатана в виде «окаменелого магнетизма» шкала времени с делениями через промежутки времени, изменяющиеся от 0,5 до 10 млн. лет для разных эпох и «указатели» направления на полюс и расстояния до него. Громадное значение этого факта для геологии, как нам кажется, трудно переоценить. Он позволяет ставить перед палеомагнитным методом задачи, связанные с выявлением синхронных в строгом смысле событий геологической истории (в ряде случаев с точностью по меньшей мере порядка 10 000 лет), а также и с изучением миграции полюсов и континентального дрейфа. Наконец, будущее развитие палеомагнитного метода, вероятно, позволит получить такую же точную абсолютную шкалу времени почти для всей геологической истории Земли.

Ранес, заканчивая изложение теоретических основ метода, мы наметили несколько задач из области стратиграфии, геохронологии, палеогеографии и тектоники, которые уже в настоящем могут быть поставлены перед палеомагнитным методом. Наши работы не только полностью подтвердили своевременность постановки этих задач, но и указывают, как мы полагаем, на высокую перспективность применения палеомагнитного метода для их разрешения. Перечислим эти задачи, а затем конкретизируем некоторые из них применительно к Западной Туркмении и отдельным смежным районам.

1. Региональная стратиграфическая корреляция осадочных и вулканогенных толщ и их расчленение, носящее универсальный характер.

2. Абсолютная корреляция геологических образований, территориально весьма удаленных друг от друга; выявление строго синхронных событий геологической истории.

3. Определение геологического и абсолютного (в комбинации с радиоактивными методами) возраста различных образований.

4. Создание единой для всей Земли геохронологической шкалы, точной и охватывающей всю геологическую историю; создание на ее основе единой стратиграфической шкалы и точная привязка к ней всех местных стратиграфических шкал и подразделений.

5. Изучение миграции полюсов и континентального дрейфа и связанных с этими явлениями вопросов палеогеографии и палеоклиматологии.

6. Определение скорости осадконакопления, выявление перерывов в нем и определение их длительности.

7. Решение ряда вопросов, связанных с деформациями пластов, например, установление порядка последовательности (кровли и подошвы) деформированных пластов, выявление характера деформации в диапирах и т. д.

Мы сейчас не будем останавливаться более подробно на возможностях палеомагнитного метода в области палеогеографии, палеоклиматологии и тектоники (задачи 5—7). Нет смысла останавливаться также и на возможности попутного решения при постановке палеомагнитных работ вопросов, касающихся источников, пути и времени сноса, (в ходе определения вектора естественной остаточной намагниченности, попутно получают также и скалярные магнитные характеристики: величины естественной остаточной намагниченности и магнитной восприимчивости). Эта возможность ясна, да и изучение ее не входило в нашу задачу.

Задачи 1—4 непосредственно связаны с перспективами применения палеомагнитного метода для целей стратиграфии. Мы попытаемся несколько более подробно осветить эти перспективы применительно к Западной Туркмении и некоторым смежным районам.

Перспективность применения палеомагнитного метода для решения вопросов, связанных со стратиграфией той или иной толщи, зависит почти исключительно от того, в какой мере эта толща представлена породами, сохранившими первоначальное направление вектора естественной остаточной намагниченности, позволяющее восстановить древнее магнитное поле Земли. Важно, конечно, не только процентное содержание магнитностабильных пород, но и то, как они распределены в разрезе и насколько этот тип пород отличим от заведомо перемангнитенных по внешним признакам, прямо в поле. Существенно также время, в течение которого отлагалась толща, ее возраст и мощность.

Из содержания предыдущих глав видно, что основные возможности применения палеомагнитного метода для детальной корреляции и расчленения осадочных (и вулканогенных) толщ мы связываем с выделением палеомагнитных зон, соответствующих геомагнитным эпохам. Требования, которым должны удовлетворять изучаемые отложения, чтобы в них можно было выделить эти зоны, можно сформулировать так:

1. Изучаемая толща соответствует более чем одной палеомагнитной зоне.

2. При сборе ориентированных образцов можно обеспечить представительство каждой палеомагнитной зоны хотя бы одним

образцом, сохранившим первоначальную остаточную намагниченность. Это может оказаться достигнутым различными путями: большим процентным содержанием магнитностабильных пород или же, при малом содержании, равномерным распределением их по разрезу и связанностью с определенным типом пород, легко выделяющимся прямо в поле, при отборе образцов.

Эти же требования будут являться и условиями возможности такого расчленения данных отложений, которое будет иметь универсальный характер, т. е. будет пригодно для любых разновозрастных образований — а также и условиями возможности абсолютной корреляции разрезов этих отложений.

Среди всех изученных нами отложений Западной Туркмении наиболее благоприятными для применения палеомагнитного метода оказались отложения красноцветной свиты полуострова Челекена. Здесь каждую палеомагнитную зону во всех разрезах представлял не один десяток магнитностабильных образцов, многими образцами были охарактеризованы также и переходные слои между зонами. Это позволило не только выделить палеомагнитные зоны, но и весьма точно провести границы между ними. Такой благоприятный результат, позволивший уверенно расчленить толщу на зоны и произвести корреляцию разрезов по ним, обусловлен широким развитием пород первого магнитного типа в составе этих отложений, легкостью их опознавания в поле и сохранностью первоначального направления вектора естественной остаточной намагниченности практически всех образцов пород этого типа.

Акчагыльские и надакчагыльские отложения Кюрендага и ашшеронские отложения Челекена, сложенные в основном породами первого и второго магнитных типов, оказались настолько же перспективными для палеомагнитного метода, как и красноцветы Челекена. Здесь также легко были выделены палеомагнитные зоны, хотя они, а тем более переходные слои, были охарактеризованы гораздо меньшим числом образцов, чем в первом случае. Это последнее объясняется просто значительно более редким отбором образцов по этим разрезам. Несомненно, что при более частом отборе образцов (через 10—15 м), мы и здесь получили бы такие же подробные данные о характере изменения древнего магнитного поля Земли во времени, как и в предыдущем случае, и настолько же точные границы между зонами.

Палеомагнитные зоны удалось выделить также и в акчагыльских и красноцветных отложениях Малого Балхана. Здесь, однако, содержание магнитностабильных пород оказалось очень малым, поэтому некоторые зоны были представлены всего лишь одним-двумя образцами. В первом случае это связано со значительной нестабильностью естественной остаточной намагниченности многих образцов даже первого магнитного типа, а во вто-

ром — почти с полным отсутствием пород этого типа в средней части толщи. При более частом (через 10 м) и тщательном, выборочном, отборе образцов и здесь можно было бы получить очень хорошие результаты. То же самое можно сказать и про палеогеновые отложения Малого Балхана.

Акчагыльские отложения Челекена представлены в нашей коллекции лишь несколькими образцами. Однако даже среди них есть магнитностабильные образцы пород второго магнитного типа. Это позволяет надеяться на то, что при более подробном изучении и в этих отложениях будут выделены палеомагнитные зоны.

Таким образом, мы установили, что все изученные нами разрезы плиоцена Западной Туркмении поддаются расчленению и корреляции палеомагнитным методом. То же самое можно утверждать и для разрезов палеогена Малого Балхана. Необходимо отметить, что это связано в первую очередь с наличием в составе всех этих отложений пород первого и второго магнитного типов.

Как известно, отложения плиоцена Западно-Туркменской низменности по своему типу являются промежуточными между двумя своими крайними типами, представленными разрезами на полуострове Челекене и на Малом Балхане и Кюрендаге. Судя по литературным данным [А. А. Али-Заде, 1953], породы первого и второго магнитного типов (красные, коричневые и серые глины и алевролиты) здесь встречаются достаточно часто. Весьма существенно и то, что эти породы показывают заметные и иногда довольно значительные величины естественной остаточной намагниченности. Так, мы получили для образца серого алевролита $I_n = 12,9 \cdot 10^{-6}$ CGSM, для образцов коричневых глин $I_n = 2,3 - 6,9 \cdot 10^{-6}$ CGSM (Монжуклы и Сыртланли, красноцветная свита). Отметим еще один важный факт: судя по материалам глубоких скважин, красноцветная свита до самой подошвы сложена в основном породами тех же типов, что и обнажающаяся в близлежащих пунктах ее верхняя часть; так, среди кернов глубоких скважин большое место занимают породы, которые мы относим к первому и второму магнитным типам.

Итак, весь комплекс плиоценовых осадков Западной Туркмении можно считать перспективным с точки зрения возможности применения палеомагнитного метода для решения задач расчленения и корреляции его разрезов. Весьма возможно, что эта перспективность распространяется и на некоторые подстилающие их отложения. Литологический состав и фации миоценовых отложений ряда районов Западной Туркмении (западные отроги Копетдага, Красноводское плато), а также результаты, полученные нами для палеогеновых отложений Малого Балхана, до некоторой степени подтверждают это последнее положение.

Отметим, что третичные отложения Азербайджана, в том числе и отложения продуктивной толщи Апшеронского полуострова, содержат в своем составе значительное количество пород, которые мы бы отнесли к первому и второму магнитным типам [А. Б. Вистелиус, 1951]. Эти породы довольно сильно магнитны: по К. П. Козину [1929], их магнитная восприимчивость составляет $36 - 640 \cdot 10^{-6}$ CGSM, они обладают также и естественной остаточной намагниченностью (Г. С. Морозов и Г. Н. Строцкий, 1939).

Изучение возможности применения палеомагнитного метода для решения вопросов, связанных со стратиграфией всех перечисленных выше отложений является первоочередной задачей работ на ближайшие годы. Вторым направлением исследований должно быть изучение перспективности метода для решения вопросов стратиграфии осадочных образований других регионов и другого возраста. Широкое распространение явления ритмического чередования нормально и обратно намагниченных зон в разрезах осадочных толщ, самого различного возраста, начиная с докембрийского и из самых различных районов, говорит о том, что постановка таких работ имеет под собой почву. При этом особое внимание следует уделить красноцветным толщам (например, красноцветам Предуралья), так как, с одной стороны, главным образом именно в таких толщах до сих пор устанавливалось наличие ритмического чередования палеомагнитных зон (причина — богатство породами первого магнитного типа), а с другой стороны, расчленение и корреляция многих из них представляет до настоящего времени еще не вполне разрешенную задачу.

Для вопроса об использовании палеомагнитного метода в разведочной практике очень важны следующие два момента.

Во-первых, метод допускает возможность расчленения и корреляции толщ по кернам буровых скважин. Поскольку определение первоначальной ориентировки керна в горизонтальной плоскости будет в ряде случаев затруднительным, часто придется, помимо скалярных магнитных характеристик, ограничиваться изучением лишь магнитного наклона.

Для выделения нормально и обратно намагниченных зон (если разрез представлен магнитностабильными породами) этого будет вполне достаточно. Необходимо только, для определения знака наклона, знать положение верха образца, которое должно быть отмечено при извлечении керна. Изучение естественной остаточной намагниченности ориентированных таким образом кернов скважины, пробуренной для наращивания детального разреза красноцветной свиты Челекена книзу, действительно позволило проследить нижнюю зону обратной намагниченности обнажающейся части свиты и выделить ниже нее зону нормальной намагниченности (рис. 47).

Все же необходимо подчеркнуть, что даже если не будет возможности точного определения горизонтальной ориентировки керна с помощью специальных методов, безусловно следует использовать все шансы для того, чтобы выяснить хотя бы приблизительную ориентацию керна по странам света. Это может быть довольно легко осуществлено, например, если тектоническое строение изучаемой толщи в районе скважины известно хотя бы в общих чертах, а углы падения достаточно велики, чтобы направления падения в керне можно было определить; тогда, отмечая это направление на керне и зная его азимут, после определения I_n на магнитометре можно будет вычислить склонение этого вектора. Знание хотя бы приблизительных значений склонения позволит выделить палеомагнитные зоны в тех, по-видимому, довольно частых случаях, когда по наклонению эти зоны выявляться не будут — например, при частичной нестабильности пород или при первоначальной почти горизонтальной намагниченности.

Во-вторых, резкие изменения направления естественной остаточной намагниченности по разрезу и ее значительная величина, может быть открывают новые перспективы перед магнитным каротажем скважин. Как известно, принципиально возможны два вида магнитного каротажа — каротаж восприимчивости и каротаж магнитного поля в скважине. Проведение обоих видов магнитного каротажа может позволить в некоторых случаях выделить нормально и обратно намагниченные зоны, последние при прочих равных условиях будут характеризоваться уменьшенным или даже отрицательным аномальным магнитным полем. Заметим, что сначала должен быть проведен каротаж магнитного поля, чтобы возможное переманчивание пластов при каротаже восприимчивости не исказило результаты.

Когда в результате детальных работ будут получены данные о магнитных свойствах пород, которыми представлены интересные нас отложения и будет установлен палеомагнитный разрез района (последовательность магнитных зон и их характеристики), для практического применения палеомагнитного метода в разведочной практике может быть в целом ряде случаев достаточным проведение обоих видов магнитного каротажа в комбинации с не очень частым отбором керна для определения направления естественной остаточной намагниченности (а также и величин J и I_n) на магнитометре.

Правда, пока еще точность аппаратуры для магнитного каротажа недостаточна для проведения таких работ на относительно слабо магнитных толщах, подобных изученным нами, особенно это относится к каротажу магнитного поля. Однако уже имеются определенные успехи в области индукционного метода измерения слабых магнитных полей (см. напр. Калашников, 33, 1954).

В настоящее время существует полная и технически осуществимая возможность создания аппаратуры, позволяющей уверенно измерять приращения магнитного поля в скважинах, соответствующие приращениям намагниченности пород ($\Delta I = \Delta I_n + \Delta j \cdot H$) в $15 \cdot 10^{-6}$ CGSM [И. И. Борисов, 1955¹]. Разница же в полной намагниченности нормально и обратно намагниченных зон, например для глин красноцветной свиты Челекена составляет $20 \cdot 10^{-6}$ CGSM (при $j = 20 \cdot 10^{-6}$ CGSM, $I_n = 10 \cdot 10^{-6}$ CGSM).

Таким образом магнитные зоны красноцветной свиты Челекена при помощи магнитного каротажа могли бы быть выявлены. Несомненно, что если палеомагнитный метод будет признан заслуживающим внимания, вопрос конструирования и выпуска требуемой точности аппаратуры для магнитного каротажа будет успешно решен.

Все эти возможности, конечно, требуют специального и тщательного изучения.

В заключение параграфа наметим несколько конкретных задач, которые как мы полагаем, уже сейчас или в ближайшее время могут быть поставлены перед палеомагнитным методом в Западной Туркмении.

1. Создание единой для всего района схемы расчленения плиоценовых отложений на основе выявления палеомагнитного разреза района, т. е. установление последовательности и характеристик магнитных зон.

2. Абсолютная корреляция разрезов плиоценовых отложений как в пределах отдельных разведочных площадей, так и по всей депрессии в целом — по кернам буровых скважин и образцам из естественных обнажений.

3. Выявление возрастных взаимоотношений между членами разрезов плиоцена Западной Туркмении и Восточного Азербайджана, в частности, взаимоотношений между тороглинской свитой Малого Балхана, красноцветной свитой Челекена и продуктивной толщей Апшеронского полуострова.

4. Выявление возрастных взаимоотношений между разрезами миоцена и палеогена различных районов Западной Туркмении.

5. Привязка местных стратиграфических подразделений третичной системы (ярусов, свит) к единой стратиграфической шкале, т. е. к ярусам Западной Европы.

6. Выяснение принадлежности апшеронского и акчагыльского ярусов к третичной или четвертичной системе.

7. Определение возраста изверженных пород Красноводского полуострова.

К разрешению первых трех задач, как видно из предыдущего изложения, мы уже отчасти приступили. Полученные в этой области предварительные результаты, которые приведены в преды-

дущей главе, позволяют надеяться на то, что эти задачи смогут быть решены в ближайшие годы.

Четвертая задача потребует предварительных методических работ по изучению магнитных свойств пород соответствующего возраста. Что касается пятой задачи, то к ее разрешению можно будет приступить лишь тогда, когда будет выяснен палеомагнитный разрез одного из районов Европы, сложенного образованиями, имеющими деление на «классические» ярусы. Интенсификация работ по палеомагнетизму показывает, что такая база для решения пятой задачи, по-видимому, очень скоро будет создана.

Пути решения шестой задачи нами также уже намечены (см. табл. 24 на стр. 178). Наши данные, которые, конечно, носят предварительный характер, не подтверждают принадлежности акчагыльского яруса к четвертичной системе, по крайней мере в том объеме, который ей всегда придавался (миллион лет максимум). Для окончательного решения этого вопроса необходимо, с одной стороны, дальнейшее изучение акчагыльских и апшеронских отложений, а с другой — уточнение продолжительности последних геомагнитных эпох и возрастного объема четвертичной системы. Последнее может быть сделано как в результате постановки палеомагнитных работ на классических разрезах Северной или Западной Европы, так и другими, независимыми методами.

Возможность решения седьмой задачи вытекает из наличия направленного изменения магнитного поля Земли, связанного с миграцией полюсов. Точность определения палеомагнитным методом геологического возраста таких образований, которые находятся вне стратиграфической последовательности или не имеют возрастных аналогов среди магнитностабильных пород данного района (то и другое не позволяет произвести корреляцию по магнитным зонам), может быть проиллюстрирована табл. 26. В ней приведены направления вектора I_n (для обратных магнитных зон), которые были бы в изверженных породах Красноводского полуострова при их образовании в юре, триасе, перми или карбоне. Данные вычислены на основе положений северного полюса Земли в соответствующие периоды (табл. 10, стр. 62).

Таблица 26

Элементы земного магнитного поля в Западной Туркмении, вычисленные по палеомагнитным данным для других районов

Возраст	D	J
Юра	209	—44
Триас	222	—41
Пермь — карбон	228	—46

Табл. 26 показывает, что возраст изверженных пород Красноводского полуострова (конечно, только в том случае, если там будут выявлены магнитностабильные породы) может быть определен палеомагнитным периодом во всяком случае с точностью до периода, а при более детальных работах, возможно, и до эпохи.

Основной задачей наших работ на ближайшие два года будет изучение возможности применения палеомагнитного метода для корреляции и расчленения разрезов красноцветной свиты, не только в пределах отдельных структур Дехистанской депрессии, но и по всей этой депрессии. Результаты этого изучения будут во многом зависеть от того, насколько оправдается намечающаяся возможность использования кернового материала для палеомагнитных работ. Эту возможность также нужно будет окончательно выяснить и установить ее критерии. В случае успеха в результате работ может быть создана единая схема расчленения красноцветной свиты для всей депрессии, а также и решены некоторые из других задач, перечисленных выше.

Для решения всех этих задач можно наметить следующую программу работ.

1. Завершить рекогносцировочное изучение магнитных свойств осадочных пород Западной Туркмении, пройдя с отбором ориентированных образцов миоценовые отложения (через 10—15 м).

2. Пройти плиоценовые отложения Монжуклы и Боядага — Сыртлацли с отбором ориентированных образцов, обращая особое внимание на отложения красноцветной свиты.

3. Отобрать возможно большее число образцов ориентированных кернов из бурящихся глубоких скважин, с целью выяснения пригодности кернового материала для палеомагнитных работ и, в благоприятном случае, составить палеомагнитный разрез нижней части красноцветной свиты и расчленить ее.

4. Изучить минералогический состав и особенно генезис ферромагнитных минералов для пород с характерными магнитными свойствами (магнитных типов пород). Более подробно исследовать их магнитные свойства, сняв гистерезисные кривые и найти коэрцитивную силу и точку Кюри породы.

§ 3. О методике палеомагнитных работ

Применение палеомагнитного метода по самой сущности не может ограничиться пределами каких-либо немногих районов или какого-либо узкого класса геологических образований. Напротив, широкое развитие явления чередования нормально и обратно намагниченных зон в разрезах осадочных и вулканогенных толщ и природа этого явления указывают на то, что палеомагнитный метод, по-видимому, может получить широкое распространение. Перспективность применения палеомагнитного метода

для решения ряда вопросов геологии, по-видимому, начинает осознаваться многими исследователями. Хотя специальных работ по изучению возможности решения вопросов стратиграфической корреляции и расчленения осадочных толщ палеомагнитным методом в печати до сих пор еще не появлялось, если не считать нескольких небольших статей автора, учреждение при Международном Геофизическом и Геодезическом Союзе Комитета по палеомагнетизму, издающего свои труды, а также тот факт, что изучение вопросов палеомагнетизма и естественной остаточной намагниченности осадочных пород ведут сейчас также и институты, финансируемые нефтяными трестами [Хауэлл и Мартинец, 1957; Гриффитс, 1954], говорят сами за себя.

При таком положении дел естественно ожидать, что возможностями палеомагнитного метода заинтересуются более широкие круги геологов. Это, несомненно, вызовет постановку опытных работ, имеющих целью определить пригодность палеомагнитного метода для решения тех или иных вопросов геологии определенных образований. Некоторые организации, как отмечалось выше, уже начинают такие исследования. В связи с этим кратко остановимся на некоторых методических вопросах, связанных с постановкой подобных работ.

Прежде всего, остановимся на вопросе о выборе объектов палеомагнитных исследований.

Необходимо отметить, что подавляющее большинство отмеченных в литературе фактов чередования нормально и обратно намагниченных зон установлено в сериях базальтовых потоков и в красноцветных толщах. У нас также наиболее подробные сведения о древнем магнитном поле Земли были получены именно при изучении красноцветных отложений. Поэтому наиболее благоприятными объектами для решения задач, связанных с восстановлением древнего магнитного поля Земли, по-видимому, окажутся осадочные и вулканогенно-осадочные толщи, содержащие красноцветные породы или лавовые потоки. Как показывают наши результаты, а также и литературные данные, это отнюдь не исключает перспективности и других образований.

Применявшаяся нами методика отбора ориентированных образцов, заключающаяся в вырезании или выпиливании образца кубической формы и определенного размера (4, 4,5 или 5 см), ориентированного по падению пласта, себя полностью оправдала и может быть рекомендована и в дальнейшем при изучении вопросов, связанных с палеомагнетизмом — на материале не очень твердых осадочных пород. При отборе ориентированных образцов очень твердых пород следует в каждом отдельном случае решить, рационально ли им придавать правильную форму и если да, то каким образом — путем обкалывания или же при помощи абразивов. Из кернов, конечно, в любом случае готовить

кубики не имеет смысла. Следует лишь придавать им форму цилиндров определенной длины.

Несколько слов об измерениях магнитных свойств. Величина вектора естественной остаточной намагниченности, по-видимому, будет вполне достаточной для ее определения на астатическом магнитометре С. Ш. Долгинова, который серийно выпускается. Этот магнитометр удобен тем, что его можно установить на базе полевой партии и производить измерения сразу после отбора образцов, что позволит немедленно вносить требуемые коррективы в ход работ по отбору образцов. Однако для палеомагнитных исследований, требующих точного определения направления естественной остаточной намагниченности, магнитометр Долгинова потребует переделки, особенно в магнитной системе (увеличения разноса магнитов), а может быть, даже и замены магнитной системы.

Над созданием магнитометров для палеомагнитных исследований, пригодных для определений в полевых условиях, работают в настоящее время институт Физики Земли Академии Наук СССР в Москве и Физический институт Ленинградского университета. Разрабатываются конструкции как астатических магнитометров, так и динамомагнитометров. В настоящее время эти приборы проходят практические испытания, и можно надеяться, что весьма скоро они будут использованы для палеомагнитных исследований и встанет вопрос об их серийном выпуске.

Астатические магнитометры должны устанавливаться как можно дальше от источников механических и электромагнитных помех, связанных с городским и железнодорожным транспортом, заводами, промыслами и т. д. Лучше всего, если они будут иметь защиту от помех в виде водного бассейна (озера). Динамомагнитометры к таким помехам значительно менее чувствительны.

Что касается методики вычисления магнитных параметров по данным измерений, то методику, применявшуюся нами можно рекомендовать и для будущих аналогичных работ. Построение специальных таблиц и номограмм, позволяющих по данным измерений сразу находить требуемые величины, в нашем случае вряд ли будет оправдано. Во-первых, сама эта работа займет много времени, а во-вторых, как легко убедиться, эти таблицы и номограммы будут настолько сложны, что не обеспечат ускорения вычислений.

Программа опытно-методических работ, имеющих целью выяснение вопроса о возможности применения палеомагнитного метода для решения тех или иных вопросов геологии каких-либо образований, зависит, конечно, от того, какие именно вопросы предполагается изучать данным методом. Ниже мы попытаемся сформулировать некоторые положения этой программы для изучения вопроса о корреляции и расчленении осадочных толщ палеомагнитным методом.

Прежде всего, конечно, следует собрать имеющиеся данные о литологии и условиях образования интересующих нас осадочных толщ, о минералогическом составе пород, составляющих эти толщи, особенно в части содержания, состава, формы и размеров частиц железосодержащих минералов и в первую очередь окислов железа, а также о магнитных свойствах пород (это будут, вероятно, в основном данные измерений магнитной восприимчивости); измерить восприимчивость и естественную остаточную намагниченность нескольких образцов из наличных коллекций. Цель этого предварительного изучения — выявить, какие типы пород являются магнитными, с какими минералами может быть связана их остаточная намагниченность и имеются ли среди этих пород такие, естественная остаточная намагниченность которых связана с сингенетичными осадку, тонкорассеянными ферромагнитными минералами.

Затем, учитывая эти результаты, следует приступить к отбору и изучению ориентированных образцов. Целью этих работ будет выявление характера изменения вектора естественной остаточной намагниченности по разрезу и выделение типов пород, сохранивших первоначальное направление естественной остаточной намагниченности. Так как теперь уже мы можем приблизительно предсказать ожидаемый характер изменения направления I_n по разрезу, нетрудно будет выбрать наиболее подходящие разрезы для отбора образцов, а также составить наиболее рациональную программу отбора по ним.

Для того, чтобы по направлению I_n можно было легко отделить перемангниченные образцы от сохранивших свое первоначальное направление I_n , обусловленное древним магнитным полем Земли, нужно, чтобы направление перемангничения сильно отличалось от направления вектора земного магнитного поля в данной точке во время образования осадка. Нетрудно показать, на основании вычисленных нами положений северного полюса Земли для различных периодов, что углы между этими двумя направлениями будут достаточно велики (близки к 90°) для обоих состояний магнитного поля Земли, если выполняются условия (табл. 27).

Эти критерии пригодны для большей части территории СССР, кроме Крайнего Севера и Дальнего Востока.

С другой стороны, для того, чтобы выяснить характер изменения стабильной естественной остаточной намагниченности по разрезу, необходимо обеспечить, чтобы каждая магнитная зона оказалась представленной хотя бы несколькими образцами, сохранившими первоначальную остаточную намагниченность. Так как длительность века обычно составляет от одного до двадцати миллионов лет, а мы получили минимальную оценку времени, соответствующего одной геомагнитной эпохе, равную 400 тыс. лет,

Таблица 27

Оптимальное залегание толщ для постановки палеомагнитных исследований

Возраст толщи	Залегание толщи
Кайнозой	З, ЮЗ, Ю или ЮВ, угол падения более 40°
Мезозой	СЗ, З, ЮЗ или Ю, угол падения более 30°
Палеозой	С, СЗ, З или ЮЗ и горизонтальное или близкое к нему

то каждый ярус исследуемой толщи должен быть охарактеризован по крайней мере 10—100 (в зависимости от продолжительности века) магнитностабильными ориентированными образцами, равномерно отобранными по разрезу.

Таким образом, для решения задач, поставленных на этом этапе исследований, необходимо пройти изучаемые отложения с отбором ориентированных образцов по одному-двум хорошо изученным разрезам в естественных обнажениях, удовлетворяющих условиям табл. 27.

Образцы следует отбирать парами, примерно через равные интервалы по мощности; необходимо обеспечить, чтобы каждая предполагаемая магнитная зона была представлена по крайней мере парой образцов каждого типа пород, относительно которых есть надежда на их магнитную стабильность. Образцов заведомо немагнитных пород (белых песков и известняков, гипса и пр.), а также пород, подвергшихся существенным вторичным изменениям, конечно, отбирать не следует совсем.

Если изучаемая толща охватывает не слишком большой промежуток времени, позволяющий ограничиться, например 100 образцами, то вся эта работа по отбору образцов легко, почти без затраты дополнительного времени, может быть выполнена любой полевой геологической партией, задачи которой так или иначе связаны с необходимостью изучения интересующих нас разрезов, а, в случае большого объема работ — специальным работником, приданным такой партии.

Обработка материалов, полученных на этом этапе, даст возможность (если конечно, в разрезе окажутся магнитностабильные породы) выделить типы пород, сохранивших первоначальное направление естественной остаточной намагниченности, выявить наличие чередующихся палеомагнитных зон, а может быть и установить их границы и подсчитать зоны, т. е. составить предварительную схему расчленения изучаемых отложений.

Задачами следующего этапа работ должны быть: проверка схемы расчленения изучаемой толщи (или ее составление, если по

какой-либо причине этого не удалось сделать на предыдущем этапе), выяснение степени выдержанности магнитных характеристик в латеральном направлении, в том числе палеомагнитных зон и границ между ними, проверка стабильности естественной остаточной намагниченности типов пород, выделенных, как магнитностабильные, наконец, проведение опытной корреляции разрезов изучаемых отложений и выяснение возможности использования кернового материала.

Для решения этих задач нужно отобрать ориентированные образцы по нескольким разрезам изучаемых отложений, как расположенным довольно близко друг к другу, например, в пределах какой-либо одной структуры третьего порядка, так и достаточно удаленным друг от друга, а также, желательно, по простирацию нескольких слоев из разных точек этой структуры — с самыми различными элементами залегания. Следует отобрать также керновый материал из одной-двух скважин, проходящих в данный момент интересующую нас толщу.

На этом этапе следует отбирать образцы только тех типов пород, для которых ранее была установлена высокая вероятность сохранения первоначального направления I_n — собственно, одной из главных задач всей предыдущей работы было обеспечить эту возможность. Лишь в том случае, если выяснено, что таких пород слишком мало в разрезе, или если мы ограничены выбором образцов, как в случае кернового материала, следует привлекать и другие типы пород, в надежде, что даже если среди них и не встретятся магнитностабильные, то и по частично перемагниченным можно будет получить недостающие сведения. Наиболее рациональная частота отбора образцов по разрезам должна быть установлена также на основании работ предыдущего этапа.

Обработка всех полученных материалов позволит решить поставленные выше задачи.

Выполнение всей этой программы даст вполне определенный ответ на вопрос о возможности применения палеомагнитного метода для расчленения изучаемых отложений и корреляции их разрезов.

В случае положительного ответа будет также дана универсальная схема расчленения данной толщи, а на основе сопоставления изученных разрезов, возможно, будет сделан и ряд интересных выводов геологического характера — о стратиграфических границах, о перерывах, о времени отложения толщи и пр. В этом же случае можно будет рекомендовать практическое применение палеомагнитного метода для решения вопросов, связанных со стратиграфией изученной толщи, а также и дать методику подобных работ. Несомненно, только практикой может быть окончательно решен вопрос о перспективности палеомагнитного метода.

Отметим, что выполнение приведенной программы опытно-методических работ, должно, в случае удачного выбора объекта изучения, дать также весьма ценные сведения о древнем магнитном поле Земли, расположении географических полюсов в определенной геологическую эпоху и заложить основу палеомагнитной хронологии этой эпохи, обеспечив таким образом комплексное решение ряда вопросов, связанных с проблемой палеомагнетизма.

Вся программа может быть рассчитана на два года. Эта программа, конечно, является до некоторой степени максимальной, ибо исходит из того, что пород, сохранивших первоначальное направление естественной остаточной намагниченности в разрезах может встретиться мало, а выделение типов пород, с которыми связана стабильная естественная остаточная намагниченность, может быть непростой задачей.

Программа работ, по-видимому, может быть несколько сокращена, а желаемый результат будет получен скорее, когда сразу обнаружится высокая магнитная стабильность толщи в целом или же определенной литологической разности, являющейся одной из основных составляющих толщи.

Все же в любом случае эта программа должна обеспечить получение вполне независимых выводов о характере изменения магнитного поля Земли за изучаемой отрезок геологического времени и о перспективности палеомагнитного метода. Такое, независимое от наших результатов, подтверждение перспективности нового метода было бы весьма ценным.

В заключение позволим себе еще раз выразить надежду, что открывающиеся возможности применения палеомагнитного метода в геологии весьма скоро привлекут к себе внимание более широких кругов геологов и послужат толчком к постановке работ, имеющих целью испытание этого нового метода на практике. Автор будет считать свою задачу выполненной, если настоящая работа в какой-то мере будет содействовать этому.

Автор выражает глубокую признательность всем лицам, так или иначе способствовавшим выполнению работы, основные результаты которой изложены выше. Н. Н. Форш (ВНИГРИ) оказал весьма ценное содействие в проведении полевых работ; его консультациями, касающимися геологии красноцветных отложений плиоцена Западной Туркмении и верхней перми Волго-Уральской области автор пользовался неоднократно. Консультации геологов З. Е. Барановой (ВСЕГЕИ), Л. Ф. Киваш (ВНИГРИ), С. Н. Колядиного (ВНИГРИ) и В. С. Кравец (ВНИГРИ) были очень полезны для автора. С. Н. Колядиным, кроме того, была отобрана, по просьбе автора, небольшая, но важная коллекция ориентированных образцов с полуострова Челекена; обработка этой коллекции позволила с меньшей затратой сил произ-

вести последующее подробное палеомагнитное изучение красноцветной свиты Челекена. Существенную помощь в работе оказали консультации Б. М. Яновского (Ленинградский университет) по вопросам земного магнетизма и магнитных измерений. Успешному проведению магнитных измерений во многом содействовали — Л. А. Лебедев (ВИРГ) и Г. П. Капралов (ВИРГ). Г. Н. Петрова (Институт физики Земли Академии Наук) и Н. Б. Вассоевич (ВНИГРИ) любезно согласились просмотреть рукопись, сделав ряд замечаний, которые были учтены при подготовке ее к печати. Особенно хочется отметить важный вклад, внесенный В. П. Родионовым, В. В. Драгулиным, Г. И. Гончаровым и Н. А. Милутиной, выразившийся в выполнении значительной части той большой технической работы, которая потребовалась при проведении исследований.

ПРИЛОЖЕНИЯ

Приложение 1

Форма карточки для образцов

Лицевая сторона

2574 N ₂ k	Глина красновато-коричневая, алевролитстая красноцветная свита, Челекен								
Аз 326 ∠16	κ	Дата	X	Y	Z	I _n	I _n /κ	D	J
	26,7 —	7.06.56 12.06.56	—10,3 —9,0	—6,3 —7,0	—7,5 —7,2	14,2 13,4	0,513	177 184	—32 —32

Оборотная сторона

Кубик выпилен из того же ориентированного штуфа, что и № 2575.

Имел трещину, которая была залита клеем.

После перевозки разрушения не отмечены.

Приложение 2

Схема записи магнитометрических измерений

№ образца	Ось	Справа					Слева					Среднее		По оси		Примечание
		нуль-пункт n_0	n	$n-n_0$	полу- сумма n_+	полураз- ность n_-	n_0	n	$n-n_0$	полу- сумма n_+	полураз- ность n_-	полу- сумма n_+	полураз- ность n_-	$x \cdot 10^6$	$I_n \cdot 10^6$	
1217	x	69,6	70,2 73,3	0,6 3,7	2,2	-1,5	70,6	71,0 74,0	0,4 3,4	1,9	-1,5	2,0	-1,5	16,2	-6,1	
аз. пад.-163	y	69,9	73,5 70,7	3,6 0,8	2,2	1,4	70,4	73,8 71,4	3,4 1,0	2,2	1,2	2,2	1,3	17,8	5,3	
	z	70,2	73,8 70,2	3,6 0,0	1,8	1,8	70,2	74,2 70,8	4,0 0,6	2,3	1,7	2,1	1,8	17,0	7,3	

Приложение 3

Схема обработки магнитометрических измерений

№ образца	X	Y	Z	Аз.	α	$\frac{Y}{X}$ $D^1 = \frac{Y}{X}$	D^1	$D = D^1 + A_3$	X^2	Y^2	Z^2	$X^2 + Y^2$	$X^2 + Y^2 + Z^2$	$I_n = \sqrt{X^2 + Y^2 + Z^2}$	$\frac{I_n}{\alpha}$	$\sqrt{X^2 + Y^2}$	$\frac{Z}{\sqrt{X^2 + Y^2}}$ $\frac{J}{J}$	Примечание
1795	13,4	9,8	7,9	325		0,732	36	1	170,0	96,2	62,5	266,2	328,7	18,1	0,66	16,3	0,48	26
1796	16,7	12,8	9,2		27,4	0,767	37	2	278,0	162,0	84,8	440	524,8	22,9	0,84	21,0	0,44	24
1797	15,8	11,0	8,6			0,697	35	0	250,0	121,0	74,0	371	445,0	21,1	0,77	19,2	0,45	24
	45,9	33,6	25,7	325	27,4	0,732	36	+1	2110	1130	660	3240	3900	19,6	0,72	57,8	0,445	24

Приложение 4

*

Корреляционная таблица (пример)
Связь между x и I_n для пород красноцветной свиты

x (y)	I_n (x)	0—1,9	2—3,9	4—5,9	6—7,9	8—9,9	n_y	$n_y \cdot y$	$n_y \cdot y^2$	$\sum_x n_{xy} \cdot x$	$y \cdot \sum_x n_{xy} \cdot x$	$\left(\sum_x n_{xy} \cdot x \right)^2$	$\frac{\left(\sum_x n_{xy} \cdot x \right)^2}{n_y}$	$\frac{\left(\sum_x n_{xy} \cdot x \right)^2}{n_y \cdot \sum_x n_{xy} \cdot x} = \delta$	$x = x_0 + 2\delta$
10—14,9	—1	$\frac{-20}{-20}$ 20	$\frac{-2}{0}$ 2				22	—22	22	—20	20	400	18,2	—0,91	1,18
15—19,9	0	$\frac{0}{-6}$ 6	$\frac{0}{0}$ 7	$\frac{0}{1}$ 1	$\frac{0}{2}$ 1	$\frac{0}{3}$ 1	16	0	0	0	0	0	0,0	0,0	3,00
20—24,9	1		$\frac{6}{0}$ 6	$\frac{3}{3}$ 3			9	9	9	3	3	9	1,0	0,33	3,66
25—29,9	2		$\frac{2}{0}$ 1	$\frac{8}{4}$ 4			5	10	20	4	8	16	3,2	0,80	4,60

Продолжение приложения 4

x (y)	I_n (x)	0—1,9	2—3,9	4—5,9	6—7,9	8—9,9	n_y	$n_y \cdot y$	$n_y \cdot y^2$	$\sum_x n_{xy} \cdot x$	$y \cdot \sum_x n_{xy} \cdot x$	$\left(\sum_x n_{xy} \cdot x\right)^2$	$\left(\sum_x n_{xy} \cdot x\right)^2$ n_y	$\left(\sum_x n_{xy} \cdot x\right)^2$ $n_y \cdot \sum_x n_{xy} \cdot x$ $= \delta$	$-x = x_0 + 2\delta$
		-1	0	1	2	3									
30—34,9	3		$\frac{3}{0}$ 1	$\frac{3}{1}$ 1			2	6	18	1	3	1	0,5	0,50	4,00
35—39,9	4			$\frac{4}{1}$ 1			1	4	16	1	4	1	1,0	1,00	5,00
40—44,9	5			$\frac{5}{1}$ 1			1	5	25	1	5	1	1,0	1,00	5,00
n_x		26	17	11	1	1	56	12	100	-10	43				
$n_x \cdot x$		-26	0	11	2	3	-10								
$n_x \cdot x^2$		26	0	11	4	9	50								
$\sum_y n_{xy} \cdot y$		-20	9	23	0	0	12								
$x \cdot \sum_y n_{xy} \cdot y$		20	0	23	0	0	43								

$$r = \frac{56 \cdot 43 - (-10) \cdot 12}{56 \cdot 50 - (-10)^2 \cdot 56 \cdot 110 - 12^2} = \frac{2528}{4030} = 0,627$$

$$t = \sqrt{56} \cdot \lg \frac{1,627}{0,373} = 4,79$$

ЛИТЕРАТУРА

- Александров В. В., Никшич И. И. Малый Балхан. Тр. ГГРУ, вып. 14, 1930.
- Али-Заде А. А. О континентальных отложениях Ю-з Туркменистана. Изв. АН Туркм. ССР, № 5, 1953.
- Альтгаузен О. Н. Об определении магнитного поля Земли в различные геологические эпохи. Изв. АН СССР, т. VIII, № 6, сер. географ. и геофиз., 1944.
- Альтгаузен О. Н. Влияние окисления на магнитные свойства магнетитов. ДАН, нов. сер., т. XXXI, № 7, 1941.
- Белоусов В. В. Внутреннее строение и развитие Земли в свете геотектонических данных. Тр. Геофиз. ин-та АН, № 26, (153). Вопросы внутреннего строения и развития земли, стр. 51—60, М., 1955.
- Белоусов В. В. Основные вопросы геотектоники. М., 1954.
- Берсудский Л. Д. К вопросу о причинах обратной магнитной полярности рудных залежей Ангаро-Илимского района. Тр. Вост.-Сибирского Геол. Треста, вып. 20, Свердловск—Москва, 1937.
- Берч Фр., Шерер Дж., Спайсер Г. Справочник для геологов по физич. константам. ИЛ, М., 1949.
- Большаков А. С. Стабильность нормальной намагниченности горных пород. Изв. АН СССР, сер. геофиз., № 5, 595—603, 1957.
- Бончковский В. Ф. В защиту гипотезы о подкорковых течениях земного шара. Вест. Моск. ун-та, сер. физ.-мат. и естеств. наук, вып. 4, № 6, 1954.
- Борисов И. И. Электромагнитный метод ориентации кернов. Научн. тр. Новочеркасского Политехн. ин-та, т. 26 (40), геол.-развед. секция, 197, 1955.
- Бропштейн К. Г. О магнитной восприимчивости осадочных пород. Прикладная геофизика, Сб. статей, вып. II, стр. 163, 1954.
- Васильевский П. М. Гидрогеологические исследования Больших Балхан. Тр. ВГРО, вып. 192, М.—Л., 1932.
- Вебер В. Н., Калицкий К. П. Челекен. Тр. Геол. к-та, нов. сер., вып. 63, 1911.
- Вейнберг Б. П. Материальные памятники магнитного прошлого СССР. «Природа», № 2, 1940.
- Вешев А. В. Зависимость магнитной восприимчивости горных пород и руд от содержания ферромагнитных компонентов. Тр. ВИРГа, вып. II, 1950.
- Вистелиус А. Б. Средний плиоцен восточного Азербайджана и о. Челекена (литостратиграфия). Фонды ВНИГРИ, 1951.
- Вонсовский С. В., Шур Я. С. Ферромагнетизм. М.—Л., 1948.
- Гейслер А. Н. К вопросу об окраске пестроцветных отложений. Записки Всес. минерал. о-ва, т. 78, № 2, стр. 115, 1949.
- Глебовский Ю. С. О причине Восточно-Сибирской материковой аномалии магнитного поля. Изв. АН СССР, т. 19, № 4, сер. геогр. и геофиз., 1946.
- Грабовский М. А. Термоостаточный магнетизм горных пород. Изв. АН СССР, сер. геофиз., № 3, 1953.

Грабовский М. А. Магнитные свойства ферритов и их значение для геофизики. Изв. АН СССР, сер. геофиз., № 5, 1952.

Грабовский М. А., Петрова Г. Н. Об устойчивости остаточного намагничивания горных пород. Изв. АН СССР, сер. геофиз., № 3, 290, 1956.

Грабовский М. А., Петрова Г. Н., Исакова Л. И. О возникновении термоостаточного намагничивания горных пород. Изв. АН СССР, сер. геофиз., № 1, стр. 56—66, 1956.

Грабовский М. А., Пушкин А. Н. К вопросу о возникновении остаточной намагниченности обратной полярности в горных породах. Изв. АН СССР, сер. геофиз., № 4, 1954.

Долгинов С. Ш., Озерская М. Л. Прибор для определения магнитных свойств горных пород. Тр. НИИЗМа, вып. 6 (16), 1951.

Дунин-Барковский И. В., Смирнов Н. В. Теория вероятностей и математическая статистика в технике (общая часть). М., 1955.

Дюков А. И. Опыт магнитной ориентации кернов из скважин Восточного Донбасса. «Разведка недр», № 4, 1946.

Дютыйт А. Сравнение геологического строения Южной Африки и Южной Америки. Министерство Геологии. Переводы, № 45, Л., 1951.

Жинько М. Стратиграфическая геология. ИЛ, М., 1952.

Казанли Д. Н. Магнитное поле Земли и глубинные причины тектоники. Вест. АН Казахской ССР, № 2, 1948.

Калашников А. Г. Геомагнитное поле, связь его со строением земли и происходящими в ней процессами. Тр. Геофиз. ин-та, АН СССР, № 26 (153), стр. 198—207, М., 1956.

Калашников А. Г. Определение магнитной восприимчивости горных пород в полевых условиях. Изв. АН СССР, сер. геофиз., № 5, 1954.

Калашников А. Г. Магнитные свойства осадочных пород. Изв. АН СССР, сер. геогр. и геофиз., № 3, 1941.

Кассин Н. Г. Геологическое строение Кировской области. Киров, 1941.

Киттель Ч. Физическая теория ферромагнитных областей самопроизвольной намагниченности. В кн.: Физика ферромагнитных областей. ИЛ, М., 1951.

Козин К. П. Опыт корреляции разрезов по магнитным свойствам пород. «Азерб. нефтяное х-во», № 6—7, 1929.

Комаров А. Г. К вопросу об остаточной намагниченности изверженных горных пород в связи с их возрастом. ДАН, т. 110, № 2, 260—263, 1956.

Комаров С. Г. Геофизические методы исследования нефтяных скважин. М.—Л., 1952.

Кондорский Е. Н. К теории магнитных свойств горных пород и порошков. Изв. АН СССР, сер. геофиз., № 5, 1952.

Кондорский Е. Н. К теории магнитных свойств конгломератов и порошков. Изв. АН СССР, сер. геогр. и геофиз., № 4, 1950.

Корнева Л. А. Аномальное геомагнитное поле и эквивалентная ему система токов мирового океана. ДАН СССР, нов. сер., т. LXXVI, № 1, 1951.

Криштофович А. Н. Происхождение и развитие мезозойской флоры. Тр. юбилейной научн. сессии ЛГУ, сер. геол.-почв., Л., 1946.

Лазарев П. П. Современные проблемы земного магнетизма. Изв. АН СССР, сер. геогр. и геофиз., № 1, 1943.

Лазарев П. П. Исследования по вековым вариациям. ДАН СССР, нов. сер., т. XXV, № 1, 1939.

Лапина М. И. Геомагнетизм и сейсмические явления. Изв. АН СССР, сер. геофиз., № 5, 1953.

- Левинсон-Лессинг Ф. Ю. и Турцев А. А. Опыты намагничивания горных пород при нагревании. ДАН СССР, А, № 11, стр. 161, № 21, стр. 341, 1927.
- Лозовский В. Н. О методах анализа ферромагнитных компонент в горных породах. Научн. тр. Новочеркасского политехн. ин-та, т. 26 (40), стр. 467—472, 1956.
- Магницкий В. А. О физическом состоянии вещества в глубоких областях земного шара. Тр. Геофиз. ин-та АН СССР, № 26 (153), стр. 61—85, М., 1955.
- Морозов Г. С., Строцкий Г. Н. Полярный метод определения залегания пород. «Азерб. нефтяное х-во», № 9, 1939.
- Морэн Ш. Физика Земли. М.—Л., 1933.
- Москвитин А. И. О нижней границе плейстоцена по новым данным. БМОИП, отд. геол., т. 31 (2), 1956.
- Нагата Т. Магнетизм горных пород. ИЛ, М., 1956.
- Нацкий А. Д. Геологический очерк Данатинской антиклинали. Изв. Геол. к-та, т. XXXIV, 295, Петроград, 1915.
- Нацкий А. Д. Краткий отчет об исследованиях в Кюрендаге в 1913 г. Изв. Геол. к-та, т. XXXIII, 249, Петроград, 1914.
- Нестеров Л. Я. Физические свойства песчаников, известняков и сланцев. Материалы ЦНИГРИ, «Геофизика», 8, 1940.
- Никшич И. И., Данов А. В., Васильевский П. М. Геологический очерк Туркмении. В кн.: Туркмения, т. II, 1929.
- Озерская М. Л. Физические свойства пород кристаллического фундамента. Прикладная геофизика. Сб. статей, вып. 13, 1955.
- Озерская М. Л. Изучение физических свойств пород в опорных скважинах. Фонды НИИГГР, М., 1950.
- Оль А. И. Вековой ход магнитного поля и сейсмичность Земли. «Природа», № 12, 1949.
- Пасхин И. С. Выявление районов возможного нахождения латеритных образований на территории СССР. Литолог. сборник памяти проф. Малякина, вып. 1, Госгеолиздат, М.—Л., 1940.
- Пейсик М., Горбенко Л. Изучение магнитной восприимчивости пород. «Азерб. нефтяное х-во», № 9, 1934.
- Петрова Г. Н. Магнитная стабильность горных пород. Изв. АН СССР, сер. геофиз., № 1, стр. 52—61, 1957.
- Петрова Г. Н. Три вида намагничивания горных пород. Изв. АН СССР, сер. геофиз., № 4, стр. 431—436, 1956.
- Петрова Г. Н. Идеальное намагничение как одна из причин высокого остаточного намагничения горных пород. Изв. АН СССР, сер. географ. и геофиз., т. XII, № 5, 1948.
- Пионтовский С. С. Прибор для определения остаточного намагничения горных пород. Изв. АН СССР, сер. геофиз., № 8, стр. 991—996, 1956.
- Попов В. И. К вопросу о постановке опытных магнитометрических исследований с целью стратиграфической корреляции изверженных геологических формаций. Бюлл. Ак. Наук Уз. ССР, № 11, 1947.
- Попов В. И. Изучение палеомагнетизма в связи с применением магнитометрического метода. «Советская геология», № 25, 1947.
- Попов Г. И. Апшеронский ярус юго-западного Туркменистана. Тр. ин-та геол. АН Туркм. ССР, т. 1, стр. 128—162, 1956.
- Потулова Н. Простой способ сохранения текстурных образцов осадочных горных пород. Изв. ГГРУ, 50, вып. 4, 1931.
- Почтарев В. И. О возможной причине обратной магнитной полярности железорудных залежей. Тр. НИИЗМа, вып. 7, 1952.
- Розе Т. Н. Магнитные свойства некоторых горных пород при разных температурах. Ученые записки ЛГУ, сер. физич., вып. 7, 1949.

- Рухин Л. Б. Проблема происхождения красноцветных толщ. Вест. Лен. ун-та, № 7, 1948.
- Сакс В. Н., Белов Н. А., Лапина Н. Н. Современные представления о геологии Центральной Арктики. «Природа», № 7, 1955.
- Соловьев В. Ф. К вопросу об образовании красноцветной толщи Западно-Туркменской впадины. ДАН СССР, т. 96, № 1, стр. 167—170, 1954.
- Страхов Н. М. Распределение и накопление химических компонентов в осадках водоемов. Доклады совещания по осадочным породам, вып. 1, 1952.
- Страхов Н. М. Распределение железа в осадках озерных и морских водоемов и факторы, его контролирующие. Изв. АН СССР, сер. геол, № 4, 1948.
- Страхов Н. М. Железородные фации и их аналоги в истории Земли. Тр. ин-та геол. наук, вып. 73, геол. сер. (№ 22), 1947.
- Тверской П. Н. Курс геофизики, М.—Л., 1939.
- Толстихина К. И. Связь цвета железо-окисных и глинистых природных пигментов с их химическим составом. Тр. Ин-та геол. наук АН СССР, вып. 89, петрогр. сер. (№ 28), стр. 150—59, 1948.
- Уокер Ф. и Польдерварт А. Долериты Карру Южно-Африканского Союза. В кн.: Геология и петрография трапповых формаций. Л.—М., 1950.
- Успенская Н. Ю. Нефтеносность палеозоя Североамериканской платформы. М., 1950.
- Успенский В. А. Вопросы земного магнетизма и внутреннее строение Земли. Тр. Геофиз. ин-та АН СССР, № 26 (153), стр. 208—210, М., 1955.
- Форш Н. Н. Методика расчленения красноцветных отложений Западной Туркмении. Фонды ВНИГРИ, Л., 1955.
- Форш Н. Н. К методике изучения и расчленения красноцветных отложений Западной Туркмении. Авторефераты научных трудов ВНИГРИ, вып. 16, стр. 98—103, 1956.
- Форш Н. Н. Пермские отложения. Уфимская свита и казанский ярус. Волго-Уральская нефтеносная область. Труды ВНИГРИ, нов. сер., вып. 92, Л., 1955.
- Френкель Я. И. Земной магнетизм. Изв. АН СССР, сер. физич. XI, № 6, 1947.
- Храмов А. Н. О палеомагнетизме как основе нового метода корреляции и расчленения осадочных толщ. ДАН, нов. сер., т. 112, № 5, 1957.
- Храмов А. Н. О возможности стратиграфической корреляции и расчленения осадочных толщ по вектору остаточной намагниченности. Геол. сб., 2, 1956.
- Храмов А. Н. Исследование возможности стратиграфической корреляции осадочных толщ магнитометрическим методом. Авторефераты научн. тр. ВНИГРИ, вып. 16, стр. 104—106, 1956.
- Храмов А. Н. Изучение остаточной намагниченности осадков в связи с проблемой стратиграфической корреляции и расчленения немых толщ. ДАН СССР, т. 100, № 3, стр. 551—554, 1955.
- Шварцбах М. Климаты прошлого. Введение в климатологию, стр. 252, ИЛ, М., 1955.
- Шейнманн Ю. М. Верхнепалеозойские и мезо-кайнозойские климатические зоны Восточной Азии. БМОИП, отд. геол., т. 29 (6), стр. 27—249, 1954.
- Шрамков Е. Г. Об устойчивости остаточного магнетизма некоторых горных пород. ДАН СССР, сер. А, № 4, 1929.
- Шмарова В. П. Магнитная восприимчивость горных пород. Разведочная и промысловая геофизика, вып. 3, 1951.
- Яновский Б. М. Земной магнетизм. М., 1953.

Яновский Б. М. и Чернышев Е. Т. Абсолютный метод определения магнитной восприимчивости горных пород. Труды ВИМС, вып. 7 (23), стр. 57, 1935.

Almond M., Clegg J. A., Jaeger J. C. Remanent magnetism of some dolerites, basalts and volcanic tuffs from Tasmania. *Philosophical Magazine*, v. I, ser. 8, N 8, 771—781, 1956.

Asami F. On the reverse natural remanent magnetism of basalt at Капо Kawajiri Yamaguchi Prefecture. *Proc. Japan Academy* v. 30, N 2, 102—105, 1954.

Baker A. A. Reeside J. R. Correlation of the permian of southern Utah, Northern Arizona, Northwestern New Mexico and Southwestern Colorado. *Bulletin of American assoc. of petroleum geologists*, v. 13, N 11, 1413—1448, 1929.

Balsley J. R. The Earth's core (discussion). *Transact. Amer. Geophys. Union* v. 35, N 1, 78, 1954.

Benedikt E. T. A method of determination of the direction of the magnetic field of the Earth in geological epochs. *American Journal Science*, II, v. 241, N 2, 124—129, 1943.

Benedikt E. T. Anisotropy of ferromagnetic powder particles. *Journal Appl. Phys.*, 13, Febr., 1948.

Blackett P. M. S. A negative experiment relating to magnetism and the earth's rotation. *Philos. Transactions A*, 245, 309—70, 1952.

Blanchard J. L'hypothèse du déplacement des pôles et la chronologie du Quaternaire. Le Mans, France, Ymprim, Ch. Monnoyer, 1942.

Brodin R. A., Zimmermann G. W., Somers E. V., Wilhelm E. S. and Strippling A. Magnetic well logging. *Geophysics*, v. XVII, N 1, 1951.

Bruckshaw J. Mc G. Rock magnetism — some recent developments. *Sci. Progr.*, 42, N 167, 406—418, 1954.

Bruckshaw J. Mc G; Vincenz S. A. The permanent magnetism of the Mull lavas. *Monthly Notic. Roy. Astro. Society. Geophys. Suppl.* v. 6, N 9, 579—589, 1954.

Bruckshaw J. Mc. G. Magnetic properties of rocks. *Nature*, v. 171, N 4351, 500—02, March 21, 1953.

Bruckshaw J. Mc G., Robertson E. T. The magnetic properties of the tholeiite dykes of North England. *Monthly Notic. Roy. Astro Soc., Geophysical Supplement*, v. 5, N 8, 1949.

Bruckshaw J. M., Vincenz S. A. The permanent magnetism of the Mull lavas. *M. N. R. A. S. Geophys. Supplement*, v. 6, N 9, 579—589, 1954.

Bullerwell W. A vertical force magnetic survey of the Coalisland District, Co Tyrone, Northern Ireland. *Bull. Geolog. Survey. Gr. Brit.* N 6, 21—32, 1954.

Campbell C. D., Runcorn S. K. Magnetization of the Columbia River Basalts in Washington and Northern Oregon. *Journ. of Geophysical Research* v. 61, N 3, 449—458, 1956.

Chevallier R. L'aimantation des laves de l'Etna. *Ann. de Phys.* Ser. 10, 4, 5, 5—162, 1925.

Clegg J. A. Rock magnetism. *Nature*, v. 178, N 4542, 1085—1087, 1956.

Clegg J. A., Deutsch, E. R., Griffiths, D. H.; Rock magnetism in India. *Philosophical Magazine*, v. I, ser. 8, N 5, 419—431, 1956.

Clegg J. A., Almond M. and Stubbs P. H. S. The remanent magnetization of some sedimentary rocks in Britain. *Philosoph. Magaz.*, v. 45, 583—598, 1954.

Creer K. M., Irving E. and Runcorn S. K. The direction of the geomagnetic field in remote epochs in Great Britain. *Journ. geomagnet. and geoelectr.*, v. 6, 163—168, 1954.

- Dauviller A. L'origine du magnétisme terrestre (B. KH.) Problems de Geomagnétisme Ed. de la Revue d'Optique theorique et instrumentale. Paris, 1950.
- Day A. A. Runcorn S. K. Polar wanderind — some geological, dynamical and palaeomagnetic aspects. *Nature*, 176, N 4479, 422—426, 1955.
- Dixius R. Anomale Magnetisierungsrichtungen der Rhön —basalte, *Geofis. pura e applic.* v. 28, 109—148, 1954.
- Doell R. R. Remanent magnetization of the upper—Miocene «blue» sandstones of California. *Trans. Amer. Geophys. Union* 37, N 2, 156—167, 1956.
- Doell R. R. Palaeomagnetic study of rocks from the Grand Canyon of the Colorado River. *Nature*, v. 176, 1167, 1955.
- Du Bois, P. M. Palaeomagnetic measurments of the Keweenawan. *Nature*, v. 176, N 4480, 506—507, 1955.
- Einarsson T., Sigurgeirsson T. Rock magnetism in Iceland. *Nature*, v. 175, N 4464, 892, 1955.
- Elmore. Magnetization of ferromagnetic colloids. *Phys. Review*, 54, Dec. 15, 1938.
- Elsasser W. M. On the origin of the main geomagnetic field. *Phys. Review* 55, 489, 1939.
- Elsasser W. M. The earth interior and geomagnetism. *Reviews of Modern Phys.* v. 22, N 1, 1950.
- Fisher R. A. Dispersion on a sphere. *Proceedings Royal Society London, A*, 217, 295—305, 1953.
- Gelletich, H. Über magnetitfuhrende eruptive Gänge und Gangssysteme im mittleren Teil des südlichen Transwaals. *Beitrage zur Angewandten Geophysik. B.* 6, N 4, Leipzig, 1937.
- Geotectonische Symposium zu Ehren von Hans Stille, 1956.
- Gold T. Instability of the earth's axis of rotation. *Nature*, 175, 526, 1955.
- Gough D. I. A study of the palaeomagnetism of the Pilandsberg dykes. *Monthly Notic. Royal Astro. Soc. Geophysical supplement*, v. 7, N 4, 196—213, 1956.
- Graham J. W. Evidence of polar shift since triassic time. *Journ. Geophys. Research*, v. 60, N 3, 329—347, 1955.
- Graham J. W. Rock magnetism and the earth's magnetic field during Paleozoic time. *Journ. Geophys. Research*, 59, N 2, 215—222, 1954.
- Graham J. W. Exsolution phenomena and the magnetic properties of rocks. *Science*, 117, N 3044, 466, 1953.
- Graham J. W. The earth's core (discussion). *Transactions Amer. Geophys. Union*, v. 35, N 1, 75, 1954.
- Graham J. W. Changes of ferromagnetic minerals and their bearing on magnetic properties of rocks *Journ. Geophys. Res.* v. 53, 242—280, 1953.
- Graham J. W. Note on the significance of inverse magnetization of rocks. *Journ. of Geoph. Research*, v. 57, N 3, 1952.
- Graham J. W. The stability and significance of magnetism in sedimentary rocks. *Journ. of Geophysical Research*, v. 54, N 2, June, 1949.
- Graham J. W., Torreson O. W. Contrasted magnetizations of flat-lying and folded Paleozoic sediments. *Trans. Amer. Geophys. Union*. 32, 336, 1951.
- Grenet G. Quelques mesures d'aimantation permanente de roches du Massif Central et remarques sur les méthodes de détermination de la valeur du champ magnétique terrestre dans le passé. *Ann. Geophys. I*, 256—63, N 3, Paris, 1945.
- Griffiths D. H. Remanent magnetism of varved clays from Sweden. *Nature*, v. 172, N 4372, 539—40, 1953.

- Griffiths D. H., King R. F. Natural magnetization of igneous and sedimentary rocks. *Nature*, 173, N 4415, 1114, 1954.
- Haalk H. *Der Gesteinmagnetismus*. Leipzig, 1942.
- Hawes J. A magnetic study of the Spavinaw granite area, Oklahoma. *Geophysics*, v. 17, N 1, 27, 1952.
- Hénin St. Le Borgne E. Causes des propriétés magnétiques de certains sols. *C. R. Acad. Sci.* 236, N 7, 736—38, 1953.
- Hospers J. Rock magnetism and polar wandering. *Journal of Geology*, v. 63, N 1, 59—75, 1955.
- Hospers J. Rock magnetism and polar wandering. *Nature*, v. 173, N 4416, 1183, June 19, 1954.
- Hospers J. Magnetic correlation in volcanic districts. *Geolog. Magazine*, v. XCI, N 5, 352—360, 1954.
- Hospers J. Remanent magnetism of rocks and the history of geomagnetic field. *Nature*, 168, 1111, Dec. 29, 1951.
- Hospers J., Charlesworth H. A. R. The natural permanent magnetization of the Lower Basalte of Northern Ireland. *Monthly Notices of Royal Astro. Soc. Geophysical supplement*, v. 7, N 1, 32—43, 1954.
- Howell L. G., Martinez J. D. Polar movement as indicated by rock magnetism. *Geophysics*, v. 22, N 2, 384—97, 1957.
- Inglis D. Theories of the earth's magnetism. *Reviews Modern Phys.* v. 27, N 2, 218—248, 1955.
- Ising. On the magnetic properties of varved clay. *Akk. Mat. Astr. Wys.* 29, A, I, N 5, 1943.
- Jardetzky W. S. On the rotation of the Earth during its evolution. *Transact. of Amer. Geophys. Union* v. 30, N 6, 797—817, 1949.
- Jardetzky W. S. The principal characteristics of the formation of the earth's crust. *Science*, v. 119, N 3090, 361—65, 1954.
- Jeffreys H. Convection and the origin of the continents. *Bull. Geol.*, N 33, 230—222, 1954.
- Johnson E. A., Murphy T., Michelsen, P. A new high sensitive remanent magnetometer, *Review of Sci. Instruments*, v. 20, N 6, 1949.
- Kawai N., Kume S., Sasajima S. Magnetism of rocks and solid phase transformation in ferromagnetic minerals II. *Proceedings of the Japan Academy*, v. 30, N 9, 864—868, 1954.
- Kawai N., Kume S., Sasajima S. Magnetism of rocks and solid phase transformation in ferromagnetic minerals I. *Proceedings of the Japan Academy*, v. 30, N 7, 588—593, 1954.
- Kawai N., Kume S. The thermal fluctuation after effect found in the natural remanent magnetic polarization of rocks. *Kyoto J. Geomag. Geoelectr.*, 5, N 3, 66—70, 1953.
- Kawai N. Magnetic polarisation of tertiary rocks in Japan. *Journal of Geophys. Research* v. 56, N 1, 1951.
- King L. C. Necessity for continental drift. *Bull. Americ. Assoc. Petrol. Geolog.* 37, 2163—2177, 1953.
- Kirsch G. *Der Mechanismus der Geologischen Polwanderungen*. Verhandl. d. Deutschen Physik. Gesellsch. (3) 18, 111—112, 1937.
- Koenigsberger J. G. Natural residual magnetism of eruptive rocks. *Terrestr. Magnetism and Atm. Elek.* 43, 119—30, 299—320, 1938.
- Koenigsberger J. G. Residual magnetism and the measurement of geologic time. S.—A. Report XVI International Geolog. Congress, Washington, 7s, 1936.
- Koenigsberger J. G. Die Abhängigkeit der natürlichen remanenten Magnetisierung bei Eruptivgesteinen von deren Alter und Zusammensetzung. *Beiträge zur Angewandten Geophysik*. B. 5, H. Leipzig, 1935.

- Koenigsberger J. G. Magnetische Eigenschaften der ferromagnetischen Mineralen in den Gesteinen. Beiträge z. Angewand. Geophys. 4, N 3, 385—394, 1934.
- Koenigsberger J. G. Grössen Verhältnis von remanenten zu induzierten Magnetismus in Gesteinen, Grösse und Richtung des remanenten Magnetismus. Zeitschrift für Geophysik. B. VI, H. 4—7, 190—207, 1930.
- Kothny G. L. Magnetic method of orienting cores. The Petrol. Engineering, April, 1937.
- Langenheim R. L. Magnetite in redbeds and associated rocks. Bull. Amer. Assoc. Petrol. Geol. v. 39, N 7, 1404—1405, 1955.
- Lundbak A. Magnetic properties of basement rocks. XIX, Intern. Geologic. Congress. (Pezome B:) Geophysics, v. XVIII, N 1, 1953.
- Martinez J. D., Howell L. G. Palaeomagnetism of chemical sediments. Nature, v. 178, N 4526, 204—205, 1956.
- Matuyama M. On the direction of magnetisation of Basalt in Japan, Tyôsen and Manchuria. Proceedings of the Imperial Academy Tokyo, v. V, N 5, May, 1929.
- Melloni M. C. R. Acad. Sci., 37, 229, 966, 1853.
- Mercanton P. L. Inversion de L'inclinaison magnétique aux âges géologiques. Nouvelles observations. G. R. Acad. Sci. v. 192, N 16, 1933.
- Miller D. N. Folk R. L. Occurrence of detrital magnetite and ilmenite in red sediments: new approach to significance of redbeds. Bull. of the American Association of Petroleum Geologists, v. 39, N 3, 398, 1955.
- Morley L. M. The Earth's core (discussion). Transact. Amer. Geophys. Union. v. 35, N 1, 77, 1954.
- Nagata T. Self-reversal of thermoremanent magnetization of igneous rocks. Nature, 172, N 4384, 850—2, Nov. 7, 1953.
- Nagata T. Reverse thermo-remanent magnetism. Nature, v. 189, 704, Apr. 26, 1952.
- Nagata T. Reverse thermo-remanent magnetism. Nature v. 169, N 4304, 1951.
- Nagata T. Reverse thermo-remanent magnetism. Journ. of Geophys. Research., v. 56, N 4, 1951.
- Nagata T. Natural remanent magnetism of igneous rocks and its mode of development. Nature, N 4189, 165, Febr. 11, 1931.
- Nagata T. Pre-history of the geomagnetic field in Japan during 46 000—31 000 B. C. Journal of Geophys. Research, v. 54, N 4, 1949.
- Nagata T., Uyeda S. Production of self-reversals of thermoremanent magnetism by heat treatment of ferromagnetic minerals. Nature, 177, N 4500, 179, 1956.
- Nagata T., Uyeda S. Interaction of two constituents in ferromagnetic materials showing reverse thermo-remanent magnetism. Nature, v. 175, N 4444, 35, 1955.
- Nagata T., Akimoto S., Uyeda S. Origin of reverse thermo-remanent magnetism of igneous rocks. Nature, v. 172, N 4379, 630—1, Oct. 3, 1953.
- Nagata T., Hirao K., Yoshikawa H. Remanent magnetization of Pleistocene deposits. Paleomagnetism in Japan. Kyoto J. Geomagn. Geoelectr. I, N 2, 1950.
- Néel L. Some theoretical aspects of rock-magnetism. Adv. Phys. 4, N 14, 191—243, 1955.
- Néel L. Thermoremanent magnetization of fine powders. Reviews of Modern Phys. 25, N 4, 293—297, 1953.
- Néel L. L'inversion de l'aimantation permanente des roches. Annales de Geophys. 7, N 2, 1951.
- Néel L. Propriétés d'un ferromagnétique cubique en grains fins. Comptes-Ren. Acad. Sci., Paris, 224, 1488—90, 1947.

- Nicholls G. D. The mineralogy of rock magnetism. *Adv. Phys.* 4, N 14, 113—190, 1955.
- Nish A., Mc G.; Johnson E. A. Determination of secular variations in declination in New England from magnetic polarization of glacial varves. *Bull. Int. Union Geod. and Geoph.*, N 11, 1940.
- Nish, A. Mc G.; Johnson E. A. Magnetization of unmetamorphosed varves and marine sediments. *Terrestrial Magnetism* 43, N 4, Washington, 401—407, 1938.
- Opdyke N. D., Runcorn S. K. New evidence for reversal of geomagnetic field near the Pliocene-Pleistocene boundary. *Science*, v. 123, N 3208, 1126—27, 1956.
- Roche A. Sur l'origine des inversions d'aimantation constatées dans les roches d'Auvergne. *Compte Rend. Acad. Sci. Paris*, t. 236, N 1, 107—109, 1953.
- Roche A., Leprêtre B. Sur l'aimantation des roches volcaniques de l'Ahaggar. *Compte Rend. Ac. Sci.*, t. 240, N 20, 2002—04, 1955.
- Roquet J. Sur les rémanences des oxydes de fer et leur intérêt en géomagnétisme. *Ann. Geophys.* 40, N 3, 326, 227, 1954.
- Runcorn S. K. Paleomagnetic survey in Arizona and Utah: preliminary results. *Bulletin of the Geological society of America*, v. 67, N 3, 301—316, 1956.
- Runcorn S. K. Rock magnetism—geophysical aspects. *Adv. Phys.* 4, N 14, 244—291, 1955a.
- Runcorn S. K. Core motions and reversals of the geomagnetic field. *Annales de Géophysique*, t. 11, N 1, 73—79, 1955b.
- Runcorn S. K. The permanent magnetization of rocks. *Endeavour*, v. 14, N 55, 152—159, 1955b.
- Runcorn S. K. The Earth's core. *Trans. Amer. Geophys. Union* v. 35, N 1, 49—62, 1954.
- Runcorn S. K. The main geomagnetic field. *Science Progress*, v. 37, N 152, 1950.
- Rutten M. G. den Boer J. C. Inversion de l'aimantation dans les basaltes du Coiron (Ardèche). *Compte Rendu sommaire des seances Société géologique de France*, N 5—6, 106—108, 1954.
- Schumann W. Forschungen und Erkenntnisse auf dem Gebiete des Gesteinsmagnetismus. *Forschungen und Fortschritte*, N 3—4, 39—41, 1949.
- Stoyko N. Sur la variation de la rotation de la Terre et l'inversion de la polarité du champ magnétique terrestre. *C. -R. Acad. Sci.*, 236, N 16, 1591—93, 1953.
- Technic. *Communicat. Palaeomagnet. A. T. M. E. Int. Union. Geodetic. Geophys.*, 1954.
- Thellier E., Rimbart F. Sur l'utilisation en paleomagnétisme, de la désaimantation par champs alternatifs. *Compte rendus Ac. Sci.*, 240, N 13, 1404—06, 1955.
- Thellier E., Thellier O. Sur la direction du champ magnétique dans l'environ de Trèves près de 380 A. D. *C.R. Acad. Sci.*, 234, March, 31, 1952.
- Thellier E., Thellier O. La direction du champ magnétique à Carthage en les ères romain et punique. *C.R. Acad. Sci.*, Dec., 3, 1951.
- Thellier, E. Géomagnétisme dans le passé. (B kn.) *Problèmes de géomagnétisme* (ed: Alexandre Dauviller. Paris, Editions de la Revue d'Optique théorique et instrumentale), 1950.
- Thellier E. Sur l'aimantation des terres cuites et ses applications géophysiques. *Annales Inst. Phys. du Globe*. 16, 157—302, 1938.
- Thellier E. Aimantation des terres cuites; application à la recherche de l'intensité du champ magnétique terrestre dans le passé. *Compte Rendus Ac. Sci.*, N 3, 184—186, 1937.

Torreson O. W., Murphy T., Graham J. W. Magnetic polarization of sedimentary rocks and the Earth's magnetic history. Journ. of Geophysic. Research., 54, N 2, June, 1949.

Torreson O. W., Murphy T., Graham J. W. Rock magnetism as a clue to earth's magnetic history. Phys. Review, 75, N 1, 1949.

Tsubokawa J. G. S. I. precise (first order) magnetometer. Bull. Geog. Surv. Inst. Japan 2, Pt. 4, Oct., 1951.

Urey H. C. On the origin of continents and mountains Proc. Nat. Acad. Sci., USA, 39, N 9, 933—946, 1953.

Vening-Meinesz F. A. Shear patterns of the earth's crust. Transact. Amer. Geophys. Union v. 28, N 1, 1—61. Wash., 1947.

Vening-Meinesz F. A. Tension in the earth's crust as a consequence of pole-shifting. Nederl Akad. wetens. Afd. Natuurh. Verslag., v. 52, N 5, 185—196, Amst., 1943.

Vincenz S. A. The magnetic properties of some tertiary intrusives of the Isle of Mull. Monthly Notices of the Royal Astr. Soc. Geophys. Suppl., v. 6, N 9, 590—603, 1954.

АЛЕКСЕЙ НИКИТИЧ ХРАМОВ
ПАЛЕОМАГНИТНАЯ КОРРЕЛЯЦИЯ ОСАДОЧНЫХ
ТОЛЩ

Редактор *Б. М. Яновский*
Ведущий редактор *И. В. Барковский*
Технический редактор *И. М. Геннадьева*
Корректор *Л. Я. Кузнецова*

Сдано в набор 23/XII 1957 г.
Подписано к печати 13/III 1958 г.
Форм. бум. 60×92¹/₁₆. Печ. л. 13³/₄ + 1 вкл. (усл. л. 14).
Уч.-изд. л. 13,97. Тираж 2000 экз.
Индекс 11—5—4. М-02720.

Гостоптехиздат
(Ленинградское отделение). Невский проспект, 28.
Издательский № 10249. Заказ 914.
Типография «Красный Печатник».
Ленинград, Московский проспект, 91.
Цена 11 р. 80 к.

Sanitized Copy Approved for Release 2010/04/26 : CIA-RDP80T00246A043700350001-8
 ЗАМЕЧЕННЫЕ ОШЕЧАТКИ

Стр.	Строка	Напечатано	Следует читать
72	5 сл.	глинистых	алевритистых
83	14 сл.	упругой стальной нити	вольфрамовой нити
85	2 сл.	$D + D' + \text{Аз}$	$D = D' + \text{Аз}$
93	7 сл.	блока	штуфа

А. Н. Храмов

Sanitized Copy Approved for Release 2010/04/26 : CIA-RDP80T00246A043700350001-8

ОГЛАВЛЕНИЕ

	Стр.
Введение	3
<i>Глава I.</i> Палеомагнетизм как основа палеомагнитного метода корреляции и расчленения осадочных толщ	16
§ 1. О физических основах палеомагнетизма	17
§ 2. Магнитное поле Земли и его геологическая история	49
§ 3. Палеомагнетизм и вопросы геологии (выводы)	64
<i>Глава II.</i> Палеомагнитные исследования в Западной Туркмении	68
§ 1. Геологические объекты исследований	69
§ 2. Отбор ориентированных образцов	73
§ 3. Лабораторные измерения и их обработка	81
§ 4. Методика анализа палеомагнитных данных	91
§ 5. Обзор магнитных свойств осадочных пород Западной Туркмении	101
§ 6. Вектор естественной остаточной намагниченности осадочных пород Западной Туркмении и древнее магнитное поле Земли	130
§ 7. Опыт расчленения и корреляции некоторых разрезов плиоцена Западной Туркмении палеомагнитным методом	163
<i>Глава III.</i> Палеомагнитные работы в других районах и перспективы палеомагнитного метода	179
§ 1. Палеомагнетизм некоторых палеозойских и триасовых отложений Русской платформы	—
§ 2. Перспективы палеомагнитного метода и задачи дальнейших работ	188
§ 3. О методике палеомагнитных работ	197
Приложение	205
Литература	209

**МИНИСТЕРСТВО ЗДРАВООХРАНЕНИЯ
РСФСР**

УЧЕНЫЙ СОВЕТ

**ПЯТИЛЕТНИЙ
ПРОБЛЕМНО-ТЕМАТИЧЕСКИЙ ПЛАН
НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОЙ РАБОТЫ
УЧРЕЖДЕНИЙ ЗДРАВООХРАНЕНИЯ РСФСР
на 1956—1960 годы**

МОСКВА—1956 год

УТВЕРЖДАЮ
МИНИСТР ЗДРАВООХРАНЕНИЯ
РСФСР

С. КУРАШОВ

12 июля 1956 г.

**ПЯТИЛЕТНИЙ
ПРОБЛЕМНО-ТЕМАТИЧЕСКИЙ ПЛАН
НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОЙ РАБОТЫ
УЧРЕЖДЕНИЙ ЗДРАВООХРАНЕНИЯ РСФСР
на 1956—1960 годы**

Исторические решения XX съезда КПСС на длительный период определяют основные направления дальнейшего развития народного хозяйства, науки и культуры, а также намечают конкретные научные задания, решение которых необходимо для значительного повышения уровня материального благосостояния советского народа уже в ближайшие годы.

Достижения современной науки весьма значительны, в медицинской науке за последние годы получено много новых теоретических данных, разработаны новые методы и способы лечения и профилактики заболеваний, оригинальные лекарственные антибиотические и гормональные препараты, предложены новые организационные формы деятельности учреждений здравоохранения.

В медицинских и научно-исследовательских институтах Российской Федерации работают сейчас многие тысячи высококвалифицированных специалистов. Среди них имеются ученые, создавшие целые научные школы, результаты работы которых имеют большую научную ценность и широко известны не только у нас в стране, но и за ее пределами. В научных коллективах работает много способной и хорошо подготовленной молодежи, готовой с энтузиазмом работать над разрешением самых сложных задач, которые будут поставлены перед советскими медиками.

Решением Правительства в 1955 г. переданы в ведение Министерства здравоохранения РСФСР крупнейшие в стране институты: 1-й Московский и 1-й Ленинградский мединституты, Ленинградский педиатрический институт и ряд других и, таким образом, число исполнителей республиканского плана научно-исследовательских работ значительно возросло.

Строгая плановость советского социалистического хозяйства обязывает работников медицинской науки, в соответствии с решениями XX съезда КПСС, составить четкий перспективный план своей работы.

Настоящий пятилетний проблемно-тематический план научно-исследовательской работы учреждений здравоохранения РСФСР на 1956—1960 гг. составлен Президиумом Ученого совета Министерства здравоохранения РСФСР на основе реко-

мендаций, представленных коллективами ученых, входящих в состав проблемных и постоянных комиссий Ученого совета.

Перечень проблем, вошедших в пятилетний план, составлен на основе изучения статистических данных о заболеваемости и смертности населения РСФСР за последние годы и исходит, таким образом, из основных запросов практики здравоохранения.

План научных исследований учреждений Министерства здравоохранения РСФСР, естественно, несколько отличается от плана АМН СССР и плана Ученого совета Министерства здравоохранения СССР.

ПРОБЛЕМА № 1

**НАУЧНЫЕ ОСНОВЫ ОРГАНИЗАЦИИ СОВЕТСКОГО
ЗДРАВООХРАНЕНИЯ**

Научно-исследовательская работа в области организации здравоохранения подчинена задачам улучшения медико-санитарного обслуживания населения. Основное внимание сосредоточено на изучении заболеваемости и вопросах организации медицинского обслуживания населения, в частности, изучении опыта объединения больниц и поликлиник, а также диспансеризации рабочих и колхозников. Следует, однако, отметить, что в научных исследованиях мединститутов РСФСР по организации здравоохранения имеются существенные недостатки. Институты не уделили должного внимания теоретическим вопросам здравоохранения; слабо разрабатывались вопросы профилактики, методы внедрения павловского учения в работу больниц; крайне слабо изучались вопросы эффективности деятельности медико-санитарных учреждений (в частности, диспансеризации), вопросы планирования здравоохранения. Должно сосредоточить внимание на разработке проблемы здоровья населения, включая демографические процессы, развитие научных основ планирования здравоохранения и организацию медико-санитарного обслуживания населения.

**1. Вопросы теории здравоохранения в свете решений
XX съезда КПСС**

В соответствии с директивами XX съезда КПСС, крайне важно разработать теоретические основы профилактического направления советского здравоохранения, роль учения И. П. Павлова в его развитии, основные закономерности советского здравоохранения в период перехода от социализма к коммунизму.

Исполнители: Кафедры организации здравоохранения и кафедры основ марксизма-ленинизма 1-го и 2-го Московских, Ленинградского сан. гиг., 1-го Ленинградского, Рязанского, Молотовского, Ростовского, Воронежского и Томского медицинских институтов.

2. Изучение состояния здоровья населения

Проблема намечает глубокое изучение заболеваемости с временной утратой трудоспособности в различных отраслях промышленности (инфекционной заболеваемости, заболеваемости сердечно-сосудистой системы и пр.) санитарно-демографических процессов, происходящих среди населения СССР и зарубежных стран (рождаемость, смертность, естественный прирост населения), а также физического развития населения.

Исполнители: Кафедры организации здравоохранения медицинских вузов 1 и 2 Московского, Ленинградского сан. гиг., Рязанского, Казанского, Ивановского, Омского, Молотовского, Свердловского, Иркутского, Горьковского, Новосибирского, Сталинградского, Чкаловского, Ижевского, Башкирского; педиатрические институты Москвы и Ленинграда, методбюро санитарной статистики Минздрава РСФСР.

3. Научные основы планирования здравоохранения и обоснование норм медико-санитарного обслуживания населения

Проблема намечает разработку вопросов методологии планирования здравоохранения, норм медико-санитарного обслуживания населения, экономических вопросов организации здравоохранения (бюджет здравоохранения, экономика строительства, снабжение, оборудование и пр.).

Исполнители: кафедры организации здравоохранения медицинских вузов 1 и 2 Московского, Ленинградского сан. гиг., Саратовского, Дагестанского, Воронежского, Молотовского, Ижевского, Омского, Смоленского, Иркутского, Горьковского, Архангельского, Ивановского, Астраханского, Чкаловского, Сталинградского и Казанского института усовершенствования врачей; методбюро санитарной статистики Минздрава РСФСР.

4. Организация медико-санитарного обслуживания населения

Проблема намечает подведение итогов выполнения плана здравоохранения 5-й пятилетки и разработку 6-го пятилетнего плана здравоохранения, разработку вопросов медико-санитарного обслуживания промышленных рабочих, организации терапевтической помощи населению — взрослому и детскому — в

городах и сельской местности, диспансеризации, организации хирургической и других видов помощи, санитарно-противоэпидемического дела, санаторно-курортной помощи населению.

Исполнители: 1-й и 2-й Московские, Ленинградский сан. гиг., Казанский, Саратовский, Новосибирский, Кубанский, Астраханский, Дагестанский, Смоленский, Ставропольский, Хабаровский, Иркутский, Архангельский, Горьковский, Свердловский, Молотовский, Рязанский, Ростовский, Воронежский, Омский, Чкаловский, Башкирский, Северо-Осетинский мединституты.

5. Развитие здравоохранения в странах народной демократии; опыт организации здравоохранения в зарубежных странах

В странах народной демократии достигнуты большие успехи в области организации здравоохранения. В этих успехах большую роль играет советское здравоохранение, принципы, формы и методы которого широко используются странами народной демократии. Вместе с тем в здравоохранении этих стран имеются и свои особенности.

В капиталистических странах также имеется положительный опыт строительства медицинского обслуживания и хозяйственного оборудования медицинских учреждений. Проблема ставит задачу изучить опыт развития здравоохранения в странах народной демократии и в капиталистических странах.

Исполнители: 1-й и 2-й Московские, 1-й Ленинградский, Ростовский и Молотовский мединституты.

ПРОБЛЕМА № 2

**ГИГИЕНИЧЕСКИЕ НОРМАТИВЫ И ОЗДОРОВЛЕНИЕ
НАСЕЛЕННЫХ МЕСТ, ГИГИЕНА ТРУДА В ПРОМЫШ-
ЛЕННОСТИ И СЕЛЬСКОМ ХОЗЯЙСТВЕ**

Основные предпосылки для шестого пятилетнего плана развития научных исследований в области гигиены определяются директивами XX съезда КПСС о дальнейшем развитии народного хозяйства СССР на базе технического прогресса в сельском хозяйстве и в промышленности нашей страны.

Внедрение в практику новых видов промышленного оборудования и все возрастающее оснащение машинами сельского хозяйства, а также общий рост добывающей и обрабатывающей промышленности, связанный с использованием новых видов сырья и производством новых видов продукции, ставят ряд вопросов в области гигиены труда, оздоровления населенных мест и гигиены питания населения.

Огромное гидротехническое строительство, связанное с перекрытием плотинами многих рек страны и образованием водохранилищ, выдвигает вопросы санитарной охраны водоемов.

С ростом промышленности и технической оснащенности сельского хозяйства тесно связан вопрос о подготовке кадров рабочих и техников.

В соответствии с перечисленными главнейшими вопросами современной гигиены, основные направления научных исследований в этой области могут быть представлены в пятилетнем плане следующим перечнем общих и частных проблем:

Раздел I. ОЗДОРОВЛЕНИЕ НАСЕЛЕННЫХ МЕСТ И ГИГИЕНИЧЕСКИЕ НОРМАТИВЫ

1. Гигиенические основы планировки, благоустройства и строительства населенных мест

Главными вопросами, которые разрабатывались учреждениями здравоохранения в области строительства населенных мест, были вопросы зонирования территории населенных пунктов и обоснования размеров санитарно-защитных резервов. В том же направлении ставились и разрешались вопросы строительства сельских населенных мест.

Мало исследований выполнено по вопросам гигиены жилищного строительства, особенно в северных областях, освоение которых проводится в настоящее время.

Предполагаются работы в следующих направлениях: а) санитарно-гигиеническая оценка планировки и застройки жилых кварталов в различных климатических районах РСФСР; б) санитарно-гигиеническая оценка строительства многоэтажных крупнопанельных жилых домов и малоэтажных домов из местных материалов в различных климатических районах; в) санитарно-гигиеническая оценка новых приемов планировки квартир.

Исполнители: Московский институт санитарии и гигиены им. Эрисмана, Ленинградский НИИ санитарии и гигиены, Свердловский институт гигиены и профпатологии, Челябинский мединститут.

2. Санитарная охрана воздуха населенных мест

Исследования в этой области получили направление в сторону экспериментального обоснования предельно-допустимых концентраций в атмосферном воздухе ряда вредных веществ, поступающих с выбросами промышленных предприятий. Частично такого рода работы положены в основу законодательных мероприятий по охране атмосферного воздуха населенных мест.

Развитие работы в этом направлении необходимо в виду применения в промышленности новых видов сырья и новой технологии производства.

Предполагается разработка следующих вопросов:

а) гигиеническая характеристика загрязнения атмосферы производственными выбросами по отраслям промышленности. В результате исследований должны быть разработаны мероприятия по очистке промышленных выбросов и пересмотрена существующая классификация санитарно-защитных зон;

б) предельно-допустимые концентрации вредных веществ в атмосферном воздухе населенных мест. Должны быть продолжены экспериментальные работы по установлению предельно-допустимых концентраций атмосферных загрязнений с обращением особого внимания на изучение комбинированного воздействия на организм различных ингредиентов этих загрязнений.

Исполнители: Санитарный институт им. Эрисмана, Ленинградский и Новосибирский санитарно-гигиенические институты, кафедры коммунальной гигиены Свердловского и Омского медицинских институтов и кафедры общей гигиены Ленинградского санитарно-гигиенического, Рязанского и Ярославского медицинских институтов.

3. Гигиена воды и санитарная охрана водоемов

При составлении пятилетнего плана исследований в области гигиены воды и санитарной охраны водоемов учтены запросы санитарных органов в связи с развитием промышленности и внедрением новой техники в производство. Необходимо также учесть, что развитие промышленности расщепляющих материалов и введение излучающих веществ в различные отрасли индустрии создает возможность загрязнения водоемов излучающими веществами. Новые задачи выдвигаются в связи с расширением гидротехнического строительства и водохранилищ.

Предполагаются следующие исследования:

а) Изучение водоемов и водохранилищ, как источников водоснабжения. Имеется в виду детальное рассмотрение вопросов формирования качества воды водохранилищ с целью уточнения санитарных правил подготовки их ложа, спуска сточных вод и санитарной охраны водохранилищ в целом, направленное на упорядочение нормативных данных по устройству и эксплуатации водохранилищ, как источников питьевой воды.

б) Изучение санитарных условий водоснабжения в районах Крайнего Севера и целинных земель. Имеется в виду выяснение особенностей водоснабжения и качества воды в этих районах с точки зрения влияния на санитарные условия жизни и здоровье населения и в целях развития и уточнения гигиенических нормативов качества питьевой воды (солевой и бактериальный состав, органолептические свойства, состояние естественной радиоактивности и т. д.).

в) Гигиеническое обоснование предельно-допустимых концентраций веществ, используемых в химической промышленности, в частности, при производстве радиоактивных изотопов.

Целью работы является дальнейшее развитие законодательства по санитарной охране водоемов, а также освещение важного для практики вопроса о гигиеническом нормировании поступления в водоемы вредных веществ.

Исполнители: Санитарный институт им. Эрисмана, Новосибирский, Саратовский, Ленинградский и Свердловский санитарно-гигиенические институты, кафедры коммунальной гигиены 1-го Московского, Ленинградского санитарно-гигиенического и Горьковского медицинского институтов, а также кафедры общей гигиены Горьковского и Омского медицинских институтов.

Раздел II. ГИГИЕНА ТРУДА В ПРОМЫШЛЕННОСТИ И СЕЛЬСКОМ ХОЗЯЙСТВЕ

4. Гигиена труда в отдельных отраслях промышленности и сельском хозяйстве

Работы по этой проблеме должны вестись, в первую очередь, в наиболее важных по своему народнохозяйственному значению отраслях тяжелой промышленности (рудной, нефтяной, черной и цветной металлургии, химической), а также в тех отраслях легкой промышленности, в которых профилактика общей и профессиональной заболеваемости имеет особо важное значение (производство искусственного шелка, текстильная промышленность и др.).

Должны быть разработаны следующие вопросы: а) изучение новых форм организации труда (поток, конвейер, линия), с целью обоснования рационального режима труда и отдыха; б) изучение санитарных условий труда при введении новых видов оборудования, технологических процессов, аппаратуры, химических веществ и т. д.; в) изучение влияния производственных факторов на заболеваемость с временной утратой трудоспособности (грипп, ангина, желудочно-кишечные заболевания, болезни периферической нервной системы и т. д.). Необходимо обратить особое внимание на изучение заболеваемости с временной утратой трудоспособности под влиянием выраженных профессионально-производственных факторов (токсические ангины, ионизирующая радиация и др.).

Исполнители: Санитарный институт им. Эрисмана, Ленинградский, Свердловский, Горьковский, Саратовский и Уфимский институты гигиены труда и профболезней.

5. Клиника, патогенез и профилактика силикоза и других пневмокониозов

Исследования в этой области развернуты достаточно широко, однако результаты слабо обобщены; совершенно недостаточны размах и глубина экспериментальных исследований по патогенезу пневмокониозов, а также состояние знаний об эффективности исключительных по своему объему оздоровительных мероприятий. Применяемые методы пылевого контроля мало совершенны. Основные направления исследований по этой частной проблеме должны быть представлены следующие:

а) Дальнейшее развитие клинических исследований (с применением физиологических, биохимических и рентгенологических методов) для разработки методов ранней диагностики пневмокониозов.

б) Экспериментальные исследования патогенеза пневмокониозов с применением новейших методов (изотопы) изучения биохимических сдвигов в организме и тех изменений в структуре белка, которые лежат в основе патологического процесса, развивающегося под влиянием кварца.

в) Обобщение материалов об эффективности противопылевых мероприятий, внедренных и внедряемых на подземных работах в рудной промышленности, с использованием для этого не только данных о запыленности рудничной атмосферы, но и материалов о динамике заболеваемости пневмокониозами на протяжении последних лет по отдельным бассейнам и рудоуправлениям.

Исполнители: Ленинградский и Свердловский институты гигиены труда и профболезней, кафедры гигиены труда и профболезней Ленинградского санитарно-гигиенического, Ростовского и Молотовского медицинских институтов, Санитарный институт им. Эрисмана, Новосибирский санитарно-гигиенический институт.

6. Профилактика профессиональных интоксикаций в химической промышленности

Исследования в этой давно и широко разрабатываемой области гигиены труда и клиники профессиональных болезней должны вестись в следующих направлениях:

а) Клиническое и экспериментальное изучение интоксикаций, вызываемых применяемыми в производстве химическими агентами, с целью определения результатов широкого приме-

нения новейших терапевтических методов в клинике, а также с целью разработки новых, более совершенных методов выявления результатов длительного воздействия малых концентраций токсических веществ в эксперименте.

б) Исследование токсичности вновь вводимых в промышленность химических агентов (новых растворителей, пластификаторов, инсектофунгицидов и др.), а также комбинированного действия наиболее часто встречающихся смесей промышленных ядов.

Исполнители: Горьковский, Свердловский и Ленинградский институты гигиены труда и профзаболеваний, кафедры гигиены труда Свердловского, 1-го Московского, Ленинградского санитарно-гигиенического медицинских институтов.

7. Гигиена труда при работе с источниками ионизирующей радиации

В связи с применением атомной энергии для мирных целей и широким применением изотопов в различных отраслях промышленности, исследования в этой области должны быть значительно расширены в следующих направлениях: а) характеристика санитарных условий труда при различных способах применения изотопов; б) исследование результатов длительного воздействия на организм различных видов ионизирующей радиации малой интенсивности путем эксперимента и динамических наблюдений за состоянием здоровья работающих; в) уточнение гигиенических нормативов допустимой интенсивности ионизирующей радиации.

Исполнители: Ленинградский, Горьковский и Свердловский институты гигиены труда и профзаболеваний.

8. Гигиена труда в условиях шума и вибрации

Исследования в этой области должны включать изучение характера шума (силы, громкости, его спектрального состава) с целью определения результатов воздействия различных видов шума на организм человека и разработки соответствующих гигиенических нормативов. В таком же направлении должны вестись и исследования в отношении вибрации.

Исполнители: Ленинградский институт гигиены труда и профзаболеваний, кафедра гигиены труда Ленинградского санитарно-гигиенического медицинститута.

Раздел III. РАЦИОНАЛИЗАЦИЯ ПИТАНИЯ ОТДЕЛЬНЫХ ГРУПП НАСЕЛЕНИЯ И ПРОФИЛАКТИКА АЛИМЕНТАРНЫХ ЗАБОЛЕВАНИЙ

9. Изучение минерального обмена у детей при различных условиях питания

Вопросы минерального питания детей недостаточно изучены, в особенности с точки зрения рациональной его организации на практике. В детском питании не всегда учитывается значение качественной и количественной стороны усвояемой минеральной части рациона, а также значение отдельных пищевых продуктов, например, овощей. Недостаточно изучен межуточный обмен пищевого и непищевого кальция. Работы в этом направлении должны дать теоретическое обоснование для соответствующего изменения рациона.

10. Гигиеническое значение микроэлементов в пище и пищевых продуктах

Результаты биохимических и физиологических исследований указывают на новые микроэлементы, которым принадлежит существенная роль в сохранении здоровья человека. Химическое исследование пищевых рационов на содержание микроэлементов, выяснение путей поступления микроэлементов в пищевые продукты, возможное нормирование некоторых микроэлементов представляют содержание и целевую установку относящихся сюда работ.

11. Гигиеническая оценка и нормативы пищевых продуктов, подвергшихся ионизирующему облучению

В настоящее время проводятся экспериментальные работы по стерилизации пищевых продуктов и повышению стойкости скоропортящихся продуктов посредством ионизирующего облучения, однако гигиенической оценки новые методы физико-химической обработки продуктов не получили.

12. Гигиеническое обоснование нормирования предельно-допустимых остаточных количеств ядохимикатов в пищевых продуктах

Актуальность этой проблемы для гигиены питания обуславливается тем обстоятельством, что разработка гигиенических нормативов остаточных количеств ядохимикатов в сельскохозяйственных продуктах обеспечивает основу профилактики

ряда алиментарных заболеваний. Предвидится выдвижение новых инсектофунгисидов, определяющее необходимость дальнейших токсикологических исследований с целью разработки предельно допустимых остаточных их количеств в пищевых продуктах.

Исполнители раздела III: Санитарный институт им. Эрисмана, Ленинградский и Саратовский санитарно-гигиенические институты, кафедры гигиены питания 1-го Московского, Свердловского и Ленинградского санитарно-гигиенического медицинских институтов.

Р а з д е л IV. ШКОЛЬНАЯ ГИГИЕНА

13. Гигиенические требования и нормативы строительства зданий школ

При разработке этой тематики следует исходить из новых форм работы школы, призванной осуществлять политехническое обучение, а также из многолетнего опыта существующего строительства школ. Подлежит рассмотрению также вопрос о строительстве школ — интернатов, для которых требуется разработать нормативы строительства и эксплуатации.

14. Гигиеническое нормирование учебно-воспитательной работы в школе

Необходимо гигиеническое изучение вопросов политехнизации городской и сельской школы, а также гигиеническая оценка и разработка физиологически обоснованных норм условий и продолжительности труда в связи с возрастом учащихся.

15. Гигиенические требования к дошкольным и детским учреждениям, в том числе детским учреждениям внешкольного и оздоровительного характера

Имеются в виду детские сады, городские пионерские лагеря, санатории и лесные школы разных типов и т. д. Должны быть также разработаны гигиенические требования и нормативы для предметов детского учебного и игрового обихода и гигиенический режим в детских учреждениях этого типа.

16. Методика оздоровительного воздействия на детей различных физических факторов

Имеются в виду исследования, направленные на использование как естественных природных факторов, так и искусственных источников оздоровления окружающей ребенка среды: искусственное обогащение света ультрафиолетовым излучением, ионизация воздуха и т. п.

17. Динамика физического развития и состояния здоровья детей школьного и дошкольного возраста

Такие исследования дают показатели санитарного состояния детского населения, служат критерием для оценки влияния факторов внешней среды.

Исполнители раздела IV: Санитарный институт им. Эрисмана, кафедры школьной гигиены I-го Московского, Ленинградского санитарно-гигиенического мединститута, педиатрические научно-исследовательские институты.

Раздел V. МЕТОДИКА ГИГИЕНИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ

18. Разработка новых количественных методов индикации токсических веществ во внешней среде и других методов санитарно-гигиенического исследования

Всестороннее исследование факторов внешней среды, изучение их влияния на человека и, в целом, на состояние здоровья населения выполняется в нашей стране обширной сетью специализированных учреждений, начиная от небольших практических лабораторий и кончая гигиеническими институтами, обеспеченными квалифицированными кадрами и специальным оборудованием.

Задачей работы на ближайший период нужно считать разработку методов исследования хронического действия на человека малых доз вредных веществ, а также разработку новых способов быстрой количественной индикации того или другого ингредиента внешней среды.

В соответствии с этим подлежит разработке и освоению: а) методика применения спектрографа и полярографа при анализе катионов и анионов в водной и воздушной среде, а также в пищевых продуктах и органических средах — крови, выделениях животного организма и других органических объектах; б) методика применения для санитарно-гигиениче-

ских целей способов хроматографического и радиационного анализа; в) методика статистического, физиологического и биохимического изучения хронического действия факторов внешней среды на население.

Исполнители раздела V: Санитарный институт им. Эрисмана, Ленинградский санитарно-гигиенический институт, Ленинградский, Горьковский и Свердловский институты гигиены труда.

ПРОБЛЕМА № 3

**ОХРАНА ЗДОРОВЬЯ ЖЕНЩИНЫ, МАТЕРИ И НОВО-
РОЖДЕННОГО**

Изучение кардинальных вопросов акушерства и гинекологии, а также практическая работа будут проводиться в свете директив XX съезда Коммунистической партии Советского Союза — в профилактическом направлении решения теоретических и практических проблем акушерства и гинекологии. Необходима также углубленная разработка конкретных вопросов практического акушерства и гинекологии в целях реализации решений VIII пленума ВЦСПС по улучшению медицинского обслуживания рабочих и служащих промышленных предприятий.

Задачей работы является сохранение здоровья женщины обеспечивающее полноценное участие ее в трудовой и общественно-политической жизни нашего государства, сохранение чадородной функции женщины и содействие полноценному развитию новорожденного.

Изучение акушерско-гинекологической патологии, а также изучение организма новорожденного следует проводить с использованием всех достижений современной физиологии, путем широкого внедрения в исследовательскую работу новейших физиологических методов исследования — как лабораторно-экспериментальных, так и основанных на принципах клинической физиологии.

Разработка проблемы требует участия не только акушеров-гинекологов, но и других специалистов (физиологов, эндокринологов, морфологов, гигиенистов, терапевтов, хирургов, педиатров, невропатологов, рентгенологов и т. д.), поскольку научно-исследовательская работа и практика в области акушерства и гинекологии должны быть целеустремленно перестроены на основе физиологического учения И. П. Павлова.

Широкая разработка проблемы требует участия научных исследовательских институтов акушерства и гинекологии, институтов охраны материнства и детства.

ющих кафедр медицинских институтов и институтов усовершенствования врачей.

1. Физиология и патология беременности, родов и послеродового периода

Вопросы рационального ведения беременности и родов, физиология родового акта, как сложнейшего рефлекторного динамического процесса, методы профилактики осложнений в родах, чреватых большими опасностями для матери и плода, укорочение продолжительности родового акта, борьба с перенапряжением нервной системы роженицы еще требуют своего глубокого изучения. Недостаточно изучена проблема токсикозов беременности и, в первую очередь, кортико-висцеральные факторы, определяющие патогенез, клиническое течение и эффективность лечения этого заболевания.

Необходимо дальнейшее изучение вопросов ведения беременности, нормальных и осложненных родов, регуляции и стимуляции родовой деятельности, послеродового периода. Одной из главных задач является предупреждение развития токсикозов беременности, выяснение функционального состояния центральной нервной системы при токсикозах, исходя из учения И. П. Павлова о ведущей роли коры головного мозга во всех процессах, совершающихся в организме. Предусматривается применение методики регистрации биоэлектрического потенциала коры головного мозга, определение ультрафиолетовой биодозы, электро-плетизмографии, определение гидрофильности ткани, исследование дермографизма, динамики артериального давления и т. д. Необходимо также исследование белкового обмена с одновременным клиническим изучением токсикозов беременности, в частности, изучение вопроса о нормальном питании беременных женщин; изучение изменений белков плаценты при поздних токсикозах беременности, а также изучение проницаемости капилляров при нормальной беременности. При токсикозах второй половины беременности следует изучить состояние сердечно-сосудистой системы у беременных, в частности, при токсикозах отечно-нефротического и гипертонического происхождения.

Исполнители: Свердловский научно-исследовательский институт ОМД, Свердловский мединститут, Московский областной научно-исследовательский институт акушерства и гинекологии, Ростовский, Молотовский, Омский, Астраханский, Красноярский, Саратовский, Казанский, Ивановский, Куйбышевский, Сталинградский, 2-й Московский, Архангельский и Томский медицинские институты.

2. Физиология и патология периода новорожденности

В патологии периода новорожденности родовая травма (внутричерепные кровоизлияния) по своему удельному весу занимает одно из первых мест. Между тем, в настоящее время диагностика и особенно профилактика родовой травмы нередко являются чрезвычайно затруднительными. Необходимо дальнейшее изучение вопросов своевременной профилактики, патогенеза, клиники и лечения родовых травм центральной нервной системы (в особенности кровоизлияний), а также предупреждения возможных осложнений в более поздние сроки (отдаленные последствия акушерской травмы).

Должно быть предусмотрено и изучение особенностей токсико-септических заболеваний новорожденных в родспомогательных учреждениях, а также проведение соответствующего санитарно-гигиенического режима в целях их профилактики.

Важной задачей является дальнейшая разработка вопросов режима, диеты и ухода за новорожденными на основе глубокого изучения их физиологических особенностей, а также степени зрелости новорожденных.

Исполнители: Новосибирский, Казанский, Томский, Саратовский и Курский мединституты.

3. Воспалительные заболевания и нейрогормональные нарушения женских половых органов

В свете решений VIII пленума ВЦСПС по улучшению медицинского обслуживания работниц ведущих отраслей промышленности, вопрос о дальнейшем снижении женской заболеваемости имеет актуальное значение для повышения рождаемости и сохранения трудоспособности женщины. Необходимо углубленное изучение мероприятий по профилактике и лечению воспалительных заболеваний, а также их последствий, изучение расстройств овариально-менструального цикла, функциональных маточных кровотечений и т. д.

Исполнители: Свердловский, Курский, Томский, Башкирский и 2-й Московский мединституты.

4. Обезболивание в акушерстве и гинекологии

Одним из важнейших разделов акушерства и гинекологии является всестороннее изучение проблемы боли и усовершенствование методов обезболивания.

Необходима дальнейшая разработка проблемы обезболивания родов и способов обезболивания при хирургических,

гинекологических и акушерских операциях. В свете учения о высшей нервной деятельности должны быть изучены показания к применению различных видов обезболивания в практике акушерства и гинекологии.

Исполнители: Саратовский и Кубанский мединституты, Московский обл. научно-исследовательский институт акушерства и гинекологии.

5. Новообразования женской половой сферы

Изучение должно проводиться в направлении дальнейшего совершенствования методов профилактики, диагностики, и лечения злокачественных новообразований: 1) выявления и лечения предраковых состояний; 2) усовершенствования методов ранней диагностики рака; 3) выявления бессимптомно протекающих форм рака; 4) усовершенствования комбинированного метода лечения рака; 5) изучения отдаленных результатов хирургического, лучевого и других методов лечения злокачественных новообразований женской половой сферы. При разрешении этой задачи должны быть широко использованы метод массовых профилактических осмотров и диспансеризация переболевших.

Исполнители: Горьковский, Ростовский, Свердловский, Казанский медицинские институты, Сталинский ГИДУВ, Московский обл. научно-исследовательский институт акушерства и гинекологии.

6. Организация родовспоможения и гинекологической помощи

Предусматривается разработка организационно-методических вопросов по улучшению качества акушерско-гинекологической помощи населению, в частности охраны здоровья женщин, работающих в сельских местностях и на промышленных предприятиях.

Исполнители: Ивановский, 2-й Московский, Свердловский, Куйбышевский и Казанский мединституты, Московский обл. научно-исследовательский институт акушерства и гинекологии.

ПРОБЛЕМА № 4

ОХРАНА ЗДОРОВЬЯ ДЕТЕЙ И ПОДРОСТКОВ

В предстоящем пятилетии должно быть широко развернуто изучение вопросов профилактики детских болезней, организации детского здравоохранения, физиологии и патологии детского возраста.

При постановке и проведении научных работ должны быть использованы новейшие методы исследования с учетом специфики детского возраста.

По разделу профилактики планируется дальнейшее изучение санитарного состояния детского населения города и села, его физического развития, состояния здоровья, заболеваемости и смертности с целью определения: а) динамики развития и состояния здоровья детей, организованных в различных детских учреждениях: промышленных и сельских яслях (постоянных и сезонных), домах ребенка, детских садах, школах, интернатах, детдомах, а также обслуживаемых поликлиническими учреждениями (консультация, поликлиника), б) необходимых мероприятий по дальнейшему улучшению показателей физического развития и состояния здоровья детей, а также профилактике отдельных заболеваний среди детей различного возраста.

Изучение и анализ деятельности различных детских лечебно-профилактических учреждений должны завершаться новыми данными в отношении: а) форм, методов и содержания работы участковых педиатров и детских поликлинических учреждений по профилактике отдельных заболеваний среди детей; б) дифференцированного обслуживания детей в яслях в зависимости от возраста детей, состояния их здоровья и длительности пребывания в учреждении (режим, питание, воспитательная работа, медицинское обслуживание); в) уточнения нормативов поликлинического и стационарного обслуживания детей применительно к современным условиям работы.

Особого внимания заслуживают вопросы организации режима в детских коллективах в условиях города и на селе, а также вскармливания детей с целью уточнения и обоснования количества, соотношения и качества составных частей пищи.

По вопросам детской патологии планируется изучение проблемы пневмонии у детей с акцентом на исследование окружающей среды и функционального состояния центральной нервной системы ребенка, с использованием физиологических методов исследования. Необходима разработка методов ранней диагностики пневмонии, углубленное изучение патогенеза заболеваний легких, разработка наиболее эффективных методов выхаживания и долечивания больного в целях профилактики рецидивирующих, затяжных и хронических пневмоний. Слабо изучены вопросы патогенеза затяжных и хронических пневмоний, в связи с чем необходимы дальнейшие изыскания наиболее эффективных методов их лечения.

Подлежат дальнейшей разработке также и вопросы патогенеза и изыскания наиболее эффективных методов терапии и профилактики, с применением новейших методов исследования и лечения, важнейших соматических заболеваний детского возраста: бронхиальная астма, болезни крови, почек, эндокринной системы, рахит.

По вопросам острых детских инфекций необходимо дальнейшее изыскание эффективных мероприятий по профилактике и борьбе, в первую очередь, с наиболее распространенными инфекциями — дизентерией, гриппом, скарлатиной, корью, коклюшем и по дальнейшему снижению заболеваемости и летальности при прочих инфекциях — дифтерии, брюшном тифе, болезни Боткина и других; одним из актуальнейших вопросов является изучение и разработка мероприятий по профилактике и этапному лечению полиомиелита; вопросы инфекционной патологии детского возраста отражены в проблеме «Профилактика и лечение важнейших инфекционных заболеваний».

1. Санитарное состояние детского населения

Вопросы санитарного состояния детского населения (физическое развитие, состояние здоровья, заболеваемость, смертность) за истекшую пятилетку разрабатывались многими научно-исследовательскими педиатрическими институтами и кафедрами мединституты. Наибольшее число тем касалось физического развития детей данного края, области и АССР, а также отдельных крупных городов. Результаты этих исследований служили материалом для выработки местных «стандартов» физического развития, построенных, в отличие от работ прошлых лет, по принципу комплексности всех признаков, а

также использовались органами здравоохранения для различных оперативных мероприятий (Горький, Смоленск, Иваново). Интерес к данной проблеме объясняется тем, что получаемые данные служат объективным критерием эффективности различных мероприятий по охране здоровья детей. Отсюда вытекает необходимость дальнейшей разработки этих вопросов с целью выявления особенностей динамики указанных показателей санитарного состояния детского населения данной местности, как основного критерия для планирования необходимых лечебно-профилактических и оздоровительных мероприятий среди детей и оперативной работы органов здравоохранения.

Специальному изучению должны быть подвергнуты коллективы детей, посещающих ясли, детсады и школы; неорганизованные дети, обслуживаемые детскими консультациями; воспитанники домов ребенка и т. д. Дифференцированное изучение конкретных групп детей позволит дать объективную характеристику эффективности медицинского обслуживания и наметить дальнейшие мероприятия по укреплению здоровья детского населения.

Особого внимания в предстоящую пятилетку заслуживают вопросы санитарного состояния детей на селе: освоение целинных и залежных земель, организация новых поселений, колхозов, МТС и совхозов требуют изучения особенностей роста и развития детей в этих новых условиях.

Исполнители: Научно-исследовательские педиатрические институты, Смоленский, Архангельский, Ивановский, Казанский, Молотовский, Саратовский, Ижевский, Ростовский, Хабаровский, Омский мединституты.

2. Организация работы детских учреждений

За последние годы успешно разрабатывались формы и методы работы объединенной детской больницы, дифференцированное обслуживание детей в яслях, поликлиническое обслуживание детей, больных пневмонией, желудочно-кишечными заболеваниями и т. д., что содействовало органам здравоохранения в организации работы детских больниц, консультаций, поликлиник, яслей и других детских учреждений.

В предстоящую пятилетку в первую очередь должно быть обращено внимание на разрешение следующих актуальных вопросов: 1) профилактическая работа участкового педиатра поликлинического отделения детской больницы в отношении ряда заболеваний детей, как-то: пневмония, желудочно-кишечные заболевания, скарлатина, коклюш, дифтерия, ревматизм; 2) совместная работа врача яслей и участкового педиатра по обслуживанию посещающих ясли детей; в ряде мест данный

вопрос может быть поставлен, как опыт медицинского обслуживания детей ясельного и дошкольного возраста в едином учреждении; 3) формы и методы медицинского обслуживания детей на селе; 4) медицинское обслуживание школы в связи с политехническим обучением; 5) организация медико-воспитательной работы в яслях и домах ребенка; 6) формы и методы активного оздоровления детей; 7) формы и методы работы республиканских, краевых, областных, городских и районных педиатров. Научно-исследовательская работа по указанным проблемам должна, как правило, проводиться при активном участии работников детских учреждений.

Исполнители: Научно-исследовательские педиатрические институты, Горьковский, Свердловский, Ленинградский педиатрический, Воронежский, Ижевский, Дагестанский, Северо-Осетинский, Ростовский, Куйбышевский, Сталинградский мединституты.

3. Физиологический режим в детских коллективах

Вопросы организации физиологического режима в детских коллективах разрабатывались недостаточно. Между тем, организация режима в детских коллективах играет важнейшую роль для оптимального развития детей и профилактики детских заболеваний. Помимо возрастных особенностей режима детей, большое значение имеет проведение физиологического режима в связи с индивидуальными особенностями детей, которые могут быть выявлены при изучении функций центральной нервной системы, внутренних органов, показателей обмена, наблюдении за реакцией детей, их поведением и т. д.

Особое внимание необходимо обратить на проведение воспитательной работы, а также мероприятий по физическому воспитанию и закаливанию. Работа должна проводиться на базе яслей и домов ребенка.

Исполнители: Московский, Ленинградский, Горьковский и Ростовский научно-исследовательские педиатрические институты; 1-й и 2-й Московские, 1-й Ленинградский, Курский и Чкаловский медицинские институты.

4. Питание здоровых детей

Несмотря на то, что проблема питания здоровых детей изучалась за истекшую пятилетку в целом ряде институтов (Москва, Ленинград, Казань, Ростов, Горький, Свердловск), многие вопросы в этой области остаются еще не вполне изученными. Недостаточно обоснованы и уточнены: количество, соотношение, а также качество составных частей рациона де-

тей; мало изучены вопросы рациональной витаминизации, потребности в белках, жирах, углеводах и витаминах детей, живущих в различных климатических условиях. Большое практическое значение имеет вскармливание детей молоком, обычно применяемым в данной местности (кумыс, козье молоко), натуральными витаминными продуктами из растений, произрастающих в отдельных местностях, а также вопросы вскармливания детей в связи с особенностью труда матери (лактация, состав женского молока, причины раннего прикорма и др.). Изучение вопросов питания следует проводить не только в условиях города, но и на селе.

Исполнители: Московский, Ленинградский и Ростовский научно-исследовательские педиатрические институты, Ленинградский сан. гиг., Казанский, Свердловский, Ленинградский педиатрический мединституты и Казанский ГИДУВ.

5. Значение высших отделов центральной нервной системы для регуляции физиологических процессов в организме здоровых детей и влияние приспособительных механизмов на течение патологических процессов у детей

Внедрение в клинику методов изучения высшей нервной деятельности позволяет развернуть работу по изучению функций коры больших полушарий у здоровых детей различного возраста. Учитывая ведущую роль высшей нервной деятельности в защитных приспособительных механизмах организма при различных заболеваниях, важно изучить функциональное состояние коры головного мозга и нарушения ее деятельности в целях обоснования лечебных мероприятий и режима больного ребенка.

Исполнители: Московский, Свердловский, Ленинградский, Ростовский и Горьковский педиатрические институты; 2-й Московский, Саратовский, Ростовский, Омский, Кубанский, Казанский, Красноярский, Ижевский, Горьковский и Томский мединституты.

ВАЖНЕЙШИЕ СОМАТИЧЕСКИЕ ЗАБОЛЕВАНИЯ ДЕТСКОГО ВОЗРАСТА

6. Бронхиальная астма

Бронхиальная астма принадлежит к числу распространенных хронических заболеваний детского возраста, причем нередко она протекает тяжело и ведет к инвалидности ребенка, если заболевание своевременно не было распознано. Совершенно недостаточно освещены вопросы о роли возрастного

фактора при возникновении этого заболевания, о первоначальных проявлениях бронхиальной астмы у детей раннего возраста, о связи этого заболевания с хронической неспецифической пневмонией, динамике морфологических изменений в легких, значении в патогенезе этого заболевания нарушений в функциях центральной нервной системы и ее вегетативного отдела, а также некоторых биохимических показателей (в частности — роли медиаторов, как показателей вегетативной реактивности) и роли аллергического компонента. Разработка этих вопросов должна вестись дифференцированно, т. е. как в отношении изучения самого приступа бронхиальной астмы, так и в межприступном периоде. Необходима также разработка рациональных, патогенетически обоснованных новых методов лечения и профилактики бронхиальной астмы с изучением отдельных мероприятий, направленных на купирование приступа бронхиальной астмы, с одной стороны, и на возможное удлинение межприступного периода, с другой.

Исполнители: Московский педиатрический институт и 2-й Московский мединститут.

7. Патогенез и лечение различных форм анемий у детей

В патологии детского возраста анемии занимают значительное место, особенно вторичные анемии детей раннего возраста. Между тем, некоторые важные вопросы этой проблемы изучены недостаточно. Следует разработать вопрос о регуляции кровообращения и реактивности кроветворных органов при различных заболеваниях, а также дать дифференцированные показатели к применению различных противоанемических средств.

Особое значение должно получить применение искусственных радиоактивных изотопов в сочетании с переливанием крови. В изучение этих вопросов должны включиться не только клиницисты, но и биохимики, физиологи, патофизиологи и фармакологи.

Исполнители: Московский педиатрический научно-исследовательский институт, Горьковский и 2-й Московский мединституты.

8. Болезни белой крови у детей

Патогенез лейкозов изучен совершенно недостаточно; до настоящего времени не существует единой классификации лейкозов; мало освещены особенности лечения лейкозов у детей; слабо разработаны методы их ранней диагностики. В отношении терапии необходимо изучение влияния гормональных

препаратов (кортизона, адренкортикотропного гормона), а также радиоактивных изотопов. Эти исследования должны вестись в комплексе с биофизиками, радиологами, патофизиологами и фармакологами.

Исполнители: Воронежский, Иркутский и Ивановский мединституты.

9. Рахит и борьба с ним

Рахит продолжает быть распространенным заболеванием детского возраста. Требуется изучение методов диагностики ранних форм рахита для организации более своевременной борьбы с ним. Необходима разработка наилучших методов введения витамина «D», его дозировок, кратности повторных курсов лечения и т. д. Целесообразно также изучение распространения и особенностей клиники рахита в условиях Севера.

Исполнители: Московский, Ленинградский, Горьковский педиатрические институты; Чкаловский, Омский, Новосибирский, Воронежский, Северо-Осетинский, Ижевский, Казанский, Красноярский, Горьковский, Томский, Архангельский медицинские институты.

10. Гельминтозы у детей

Ввиду значительного распространения гельминтозов у детей необходима дальнейшая разработка вопросов их эпидемиологии, профилактики, патогенеза, диагностики, клиники и лечения. На основе полученных данных должны быть разработаны наиболее эффективные комплексные мероприятия по борьбе с гельминтозами в детском возрасте.

Исполнители: Молотовский, Ленинградский сан. гиг. и Дагестанский мединституты.

11. Заболевания почек и мочевыводящих путей у детей

Среди заболеваний детского возраста мало освещены патогенез, клиника, лечение и профилактика нефрозо-нефритов, пиелитов, циститов и других заболеваний почек и мочевыводящих путей. Между тем, эти заболевания в детском возрасте встречаются нередко. Требуется разработка классификации этих заболеваний у детей, методов топической диагностики, профилактики и лечения.

Исполнители: 2-й Московский, Северо-Осетинский и Башкирский мединституты.

12. Заболевания эндокринной системы в детском возрасте

Хотя заболевания эндокринной системы в детском возрасте встречаются довольно редко, тем не менее они ведут к тяжелым нарушениям со стороны центральной нервной системы, трофики и межуточного обмена. Мало изучены сахарный диабет и методы его лечения, гипертиреозы, микседема и другие эндокринные заболевания, а также эндокринопатии, возникающие после острых детских инфекций. Необходима разработка методов ранней диагностики и лечения важнейших эндокринных заболеваний у детей.

Исполнители: 2-й Московский и Курский мединституты.

13. Новые методы исследования в педиатрии

Задачей органов здравоохранения является внедрение в клиническую практику новейших достижений науки и техники. В связи с этим возникает необходимость обогатить педиатрическую клинику новыми методами исследования, как-то: электроэнцефалография, радиоактивные изотопы, ангиокардиография и т. д., как в целях диагностики, так и для организации рациональной терапии.

Исполнители: Московский, Ленинградский и Свердловский педиатрические научно-исследовательские институты.

14. Физическое развитие и профилактика заболеваний у детей на Крайнем Севере

Физическое развитие и состояние здоровья детей Крайнего Севера изучены недостаточно. Мало изучено питание детей Севера оленьим молоком и возможность применения для вскармливания концентратов молока и его смесей. Специального изучения требуют иммунобиологические особенности детей местного населения. Необходимо изучение состояния здоровья и возможностей адаптации организма к новым условиям у детей, приехавших на Север из других местностей. Принимая во внимание особенности быта, местных климатических условий (недостаточность солнечной радиации и др.), рационально изучение заболеваемости и способов профилактики рахита с широким использованием искусственной ультрафиолетовой радиации.

Исполнители: Ленинградский педиатрический институт, Архангельский, Красноярский, Омский мединституты.

ПРОБЛЕМА № 5

**ПРОФИЛАКТИКА И ЛЕЧЕНИЕ ЗЛОКАЧЕСТВЕННЫХ
НОВООБРАЗОВАНИЙ**

Онкология добилась некоторых успехов в деле изучения причин опухолевых заболеваний, выработки эффективных методов профилактики и лечения злокачественных опухолей.

Исследования по онкологии в нашей стране ведутся в направлении: 1) выявления причин опухолевого роста и изучения механизмов его возникновения и развития, 2) изыскания научных методов раннего распознавания опухолевого процесса, 3) разработки эффективных методов лечения, 4) научного изучения организации противораковой борьбы путем разработки методов профилактики злокачественных опухолей, статистического анализа эффективности лечения, анализа причин поздней диагностики, а также изучения особенностей злокачественного роста с позиций краевой патологии.

Изучение теоретических и клинических вопросов онкологии в РСФСР будет проводиться на базе специальных онкологических и рентгено-радиологических институтов, онкологических диспансеров и в медицинских институтах.

Координация исследований по онкологии между указанными учреждениями была недостаточной. Между тем, данная проблема является широкой биологической проблемой и должна разрабатываться в учреждениях различного профиля.

Особенно необходимо подчеркнуть, что в РСФСР к разработке проблем онкологии недостаточно привлекаются медицинские институты, имеющие кафедры хирургии, гинекологии, патологической физиологии, анатомии и других профилей.

Для более успешного развития исследований необходимо привлечь к ним как можно больше научных коллективов, оснастить научные лаборатории совершенным оборудованием и аппаратурой.

Общими недостатками, тормозящими научную разработку вопросов онкологии, являются: отсутствие научной статистики

и изучения смертности от злокачественных опухолей в интенсивных показателях, недостаточное изучение предраковых состояний, вопросов борьбы с рецидивами и метастазами, вопросов химиотерапии и биотерапии, а также сочетания этих методов с хирургическими и лучевыми воздействиями на опухоли, слабое изучение вопросов краевой онкологии.

В предстоящую пятилетку в области онкологии целесообразно продолжать научную разработку следующих частных проблем: 1) этиология и патогенез злокачественного роста, 2) методы ранней диагностики злокачественных опухолей, 3) эффективные методы лечения злокачественных опухолей, 4) методы профилактики злокачественных опухолей, 5) вопросы краевой онкологии.

1. Изучение вопросов этиологии и патогенеза злокачественного роста

В экспериментальной онкологии эта проблема разрабатывалась с позиций вирусного, химического и полиэтиологического представления. Получено много фактов, позволяющих глубже проникать в понимание причин злокачественного роста и механизмов его возникновения и развития. В ближайшие пять лет по данной проблеме актуальными вопросами, требующими дальнейшей разработки, остаются следующие:

а) Роль вирусов в возникновении опухолей. В настоящее время доказана вирусная природа ряда опухолей птиц и млекопитающих. В связи с этим имеет большее значение выяснение роли вирусов в возникновении опухолей человека.

б) Иммунологическая характеристика и антигенные свойства белков злокачественных опухолей человека и животных. Доказано, что белки злокачественных опухолей животных и человека обладают специфическими антигенными свойствами. Дальнейшие исследования должны быть направлены на изучение природы этих антигенов, а также на разработку методов изучения иммунобиологического состояния раковых больных и создания противометастатического иммунитета.

в) Гетеротрансплантация опухолей. Эта проблема должна разрабатываться в направлении создания перевиваемых штаммов человеческих опухолей; при получении таковых открываются большие возможности для экспериментального изучения бластоматозного процесса.

Исполнители: Государственный онкологический институт (ГОИ) им. Герцена и кафедры онкологии медвузов.

г) Реактивность организма при злокачественном росте в эксперименте и клинике. Изучение причин противоопухолевой резистентности у животных и людей представляет большой

научный и практический интерес. Особенно важно выяснение роли в этом процессе высшей нервной деятельности.

Исполнители: ГОИ им. Герцена, Ростовский институт рентгенорадиологии и онкологии и кафедры патологической физиологии мединституты.

д) Особенности обмена белков опухолей (и организма в целом) в эксперименте и клинике. Основанием для разработки этой проблемы является то, что отечественными учеными за последние годы установлено отличие белков раковых опухолей от белков нормальных тканей, что может служить предпосылкой для дальнейшего изыскания методов диагностики и терапии опухолей.

Исполнители: ГОИ им. Герцена и кафедры биохимии мединституты.

е) Зависимость действия канцерогенных веществ от их химического строения. В эксперименте и клинике установлено канцерогенное действие некоторых веществ, однако, механизм их действия в процессе канцерогенеза полностью не выяснен. Выяснение этого вопроса должно иметь большое практическое значение в смысле организации профилактических мероприятий.

Исполнители: Кафедры биохимии и патофизиологии мединституты.

ж) Роль нервной системы в патогенезе опухолей. Работами М. К. Петровой доказано влияние нейродистрофических изменений в патогенезе бластоматозного роста. При экспериментальном и клиническом изучении вопросов патогенеза злокачественного роста это направление исследований нужно считать важнейшим.

Исполнители: ГОИ им. Герцена, Свердловская онкологическая клиника, Ленинградский институт нейрохирургии, Московский институт рентгенологии и радиологии им. Молотова, Ставропольский, Свердловский, Горьковский, Саратовский, Калининский, Рязанский, Чкаловский медицинские институты, Казанский ГИДУВ.

з) Изучение вопроса об иннервации опухолей. Нет единого мнения по вопросу об иннервации опухолей. Рядом авторов установлено в опухолях наличие нервных волокон, которые считаются новообразованными специфическими нервами; по мнению других исследователей, найденные образования являются преформированными или дегенерирующими волокнами материнской ткани. Необходимы дальнейшие исследования, направленные на установление анатомо-гистологических связей между нервами опухолей и организмом-носителем опухолей.

Наиболее перспективным является изучение нервных волокон в стадии предрака и в доброкачественных опухолях. Эти исследования могут пролить свет на патогенез злокачественного роста.

Исполнители: 1-й Московский ордена Ленина медицинский институт, 1-й Ленинградский, Кубанский, Казанский, Молотовский, Ставропольский, Сталинградский, Чкаловский медицинские институты.

и) Изучение роли гормональных расстройств в возникновении и развитии опухолей. Известно, что появлению опухолей нередко предшествуют функциональные расстройства желез внутренней секреции, однако, вопрос этот освещен еще недостаточно. Изучение гормональных расстройств должно проводиться по линии выявления нарушений обменных процессов в тканях, органах и в целом организме.

Исполнители: ГОИ им. Герцена, I МОЛМИ, 2-й Московский, Горьковский, Куйбышевский, Омский, Рязанский медицинские институты.

к) Морфология и гистохимия очага малигнизации в эксперименте и клинике. Экспериментальные данные указывают, что до возникновения опухолевого роста в очаге малигнизации можно обнаружить морфологические и гистохимические изменения, которые носят характер предраковых. Представляет интерес изучение морфологических и гистологических различий в предраковом состоянии при воздействии на организм факторов, стимулирующих и угнетающих рост клетки.

Исполнители: ГОИ им. Герцена, Московский институт рентгенологии и радиологии им. Молотова, Ростовский рентгено-радиологический институт и кафедры патологической анатомии и гистологии медицинских институтов.

л) Выяснение роли питания в развитии опухолей. В настоящее время известно, что при раковой болезни имеют место стойкие дистрофические явления и авитаминозные состояния. Исследование этих состояний имеет большой практический интерес в смысле выяснения вопросов патогенеза и разработки лечебного питания.

Исполнители: Кафедры патофизиологии медицинских институтов. Клинические кафедры медицинских институтов.

м) Изучение сравнительной онкологии. В настоящее время вопросы сравнительной онкологии разрабатываются совершенно недостаточно. Между тем, путем сравнительного изучения патологических процессов бластоматозного роста у растений, животных и человека можно получить важные данные по их этиологии и патогенезу.

Исполнители: Кафедры биологии медицинских институтов.

2. Разработка методов ранней диагностики злокачественных опухолей.

а) Разработка методов ранней диагностики злокачественного роста должна вестись в разных направлениях: клиническом, морфологическом, рентгенодиагностическом, биохимическом. Рекомендуется разработка вопроса о клинических синдромах ранних форм рака различных локализаций, а также изучение новых методов цитологической и биохимической диагностики рака.

Вопросы цитологической диагностики рака имеют большое практическое значение, хотя не могут считаться окончательно разработанными с теоретической стороны. Дальнейшему изучению подлежат цитологические методы исследования клеточного состава биопсийного материала, а также секретов и экскретов различных органов. В литературе имеются многочисленные указания на возможность использования в целях диагностики также и различных биохимических изменений в составе белков крови и некоторых экскретов, однако единого мнения о ценности предлагаемых диагностических методов нет, что затрудняет их практическое использование. Рекомендуется продолжение исследований по изысканию биохимических методов ранней диагностики опухолевого роста.

Исполнители: ГОИ им. Герцена, Ленинградский институт нейрохирургии, Ростовский рентгено-радиологический и онкологический институт, институт рентгенологии и радиологии им. Молотова и клинические кафедры мединституты.

б) Дальнейшая разработка рентгенологических и эндоскопических методов диагностики начальных форм рака важнейших локализаций. Основной причиной неудовлетворительной лечебной помощи онкологическим больным является позднее распознавание заболеваний. В значительном числе случаев в этом оказывается повинной недостаточность обычных методов рентгеновского исследования. Это побуждает к поискам новых, более тонких приемов рентгенологического исследования с применением кимографии, вазографии, томографии и пневмографии и сопоставлением полученных данных с данными эзофагоскопии, биопсии, цитологического исследования и клиники.

Исполнители: ГОИ им. Герцена, Московский институт рентгенологии и радиологии им. Молотова, Ростовский институт рентгено-радиологии и онкологии, Казанский, Ростовский, Рязанский, Сталинградский и Свердловский медицинские институты.

3. Разработка эффективных методов лечения злокачественных опухолей различной локализации

При разработке рациональной терапии рака хирургически-ми, лучевыми и вновь разрабатываемыми комплексными химио-био-гормонотерапевтическими методами, необходимо обратить особое внимание на выявление наиболее эффективных методов и комплексное сочетание их, изучение ответных реакций организма на применение лечебных воздействий и выявление роли нервной системы в процессе выздоровления, изучение клинических, физиологических, биологических и морфологических критериев выздоровления, изыскание новых противораковых препаратов и усовершенствование уже существующих.

Необходима углубленная разработка методов использования в онкологии радиоактивных изотопов с диагностическими, лечебными и научно-исследовательскими целями.

а) Усовершенствование хирургических методов лечения рака различных локализаций является одной из важнейших для клинической практики задач, поскольку эти методы дают при своевременном применении хорошие отдаленные результаты.

Исполнители: ГОИ им. Герцена, Московский институт рентгенологии и радиологии им. Молотова, Казанский, Горьковский, Омский, Иркутский, Томский, Башкирский, Северо-Осетинский и Сталинградский медицинские институты.

б) Рентгено- и телерадиевая терапия рака легкого. Литературные данные указывают, что методы лучевой терапии могут с успехом применяться для лечения некоторых форм рака легкого. Изучению этого вопроса не уделяется должного внимания, разработка методов лучевого лечения рака легкого остается высоко-актуальной задачей.

Исполнители: Институт рентгенологии и радиологии им. Молотова, ГОИ им. Герцена, Ростовский, Рязанский, Свердловский, Саратовский и Смоленский мединституты.

в) Использование радиоактивных изотопов в лечении злокачественных новообразований. Современные успехи в области ядерной физики позволили применить радиоактивные препараты в лечении отдельных форм злокачественных опухолей. Накопленный небольшой материал уже позволяет рекомендовать расширение изучения и применения этих методов лечения.

Исполнители: ГОИ им. Герцена, институт рентгенологии и радиологии им. Молотова, Ростовский институт рентгено-радиологии и онкологии, Свердловский, Горьковский,

Курский, Саратовский и Казанский медицинские институты, Казанский ГИДУВ.

г) Дальнейшая разработка комбинированных методов лечения рака различных локализаций. Особенностью современного метода лечения злокачественных опухолей является целесообразное сочетание хирургического, лучевого и других методов лечения. Рекомендуется изучать определенные комбинации этих методов для повышения эффективности лечения в зависимости от стадии процесса и локализации.

Исполнители: ГОИ им. Герцена, Ростовский институт рентгено-радиологии и онкологии, Свердловская онкоклиника, институт рентгенологии и онкологии им. Молотова.

д) Гормонотерапия рака в эксперименте и клинике. Успехи, достигнутые в гормонотерапии рака отдельных локализаций, требуют дальнейшего развития работы по изучению влияния основных гормонов, оказывающих влияние на функцию роста клеток. Исследования должны обеспечить основные предпосылки для дальнейшей рационализации существующих методов гормонотерапии и расширение их применения на опухоли различных локализаций.

Исполнители: ГОИ им. Герцена, Ростовский институт рентгено-радиологии и онкологии, Ставропольский, Архангельский медицинские институты и Сталинский ГИДУВ.

е) Радиотерапия злокачественных новообразований. Учитывая преимущества радиевой терапии перед хирургическим методом при лечении ряда опухолей, целесообразно расширить разработку новых методов радиевой терапии при различных локализациях злокачественного роста.

Исполнители: ГОИ им. Герцена, Ростовский институт рентгено-радиологии и онкологии, институт рентгенологии и радиологии им. Молотова, кафедры рентгенорадиологии медицинских институтов.

ж) Изучение отдаленных результатов лечения рака различной локализации имеет большое практическое значение в деле противораковой борьбы.

Исполнители: ГОИ им. Герцена, Ростовский институт рентгено-радиологии и онкологии, Свердловская онкоклиника, кафедры хирургии медицинских институтов.

з) Механизм действия лучистой энергии на нормальные и бластоматозные ткани. Выяснение механизма действия лучистой энергии на нормальные и бластоматозные ткани представляет большой интерес в связи с изучением лучевых осложнений после рентгено-радиевой терапии. Работа должна проводиться с привлечением специалистов физиков и биофизиков.

Исполнители: ГОИ им. Герцена, Ростовский институт рентгено-радиологии и онкологии, Московский институт рентгенологии и радиологии им. Молотова, кафедры рентгено-радиологии и физики мединститутов.

и) Изучение действия противораковых препаратов растительного и животного происхождения в эксперименте и клинике. Большое практическое значение имеет изучение природных веществ животного и растительного происхождения, улучшающих процессы обмена и общую резистентность организма при раковой болезни. Испытание препаратов должно вестись как в натуральном, так и в фракционированном виде в сочетании с известными методами комбинированного лечения.

Исполнители: ГОИ им. Герцена, Ростовский институт рентгенологии и онкологии.

4. Изучение методов профилактики злокачественных опухолей.

Необходимо усовершенствовать методику массовых профилактических осмотров, разработать рациональные методы лечения предраковых заболеваний; необходимо также дальнейшее развитие комплексных исследований по выявлению и устранению канцерогенных вредностей, связанных с некоторыми производствами. Особое внимание следует уделить особенностям обслуживания сельского населения.

Для правильного научного разрешения всей проблемы необходимо проведение статистического анализа заболеваемости и смертности от новообразований в интенсивных показателях.

Изучение роли канцерогенных вредностей в окружающей человека среде и их влияния на возникновение злокачественных опухолей является одним из важнейших направлений в проведении организационных мероприятий в целях профилактики рака.

Исполнители: ГОИ им. Герцена, Ростовский институт рентгено-радиологии и онкологии, кафедры организации здравоохранения медвузов.

5. Краевая онкология

Вопросы краевой патологии злокачественных опухолей разрабатываются недостаточно. Исследования в этой области могут дать большой фактический материал для изучения вопросов распространения, этиологии и патогенеза опухолевой болезни. К предстоящему времени уже выявлены некоторые закономерности в смысле особенностей распространения от-

дельных форм злокачественных опухолей в некоторых областях РСФСР (рак пищевода на Крайнем Севере, рак кожи в Краснодарском крае, первичный рак печени в Тобольской области).

При разработке данной проблемы могут быть рекомендованы следующие вопросы:

а) Изучение патогенеза рака пищевода в районах Крайнего Севера.

В результате анализа статистических данных о заболеваемости раком в РСФСР выявлено, что в районах Крайнего Севера удельный вес рака пищевода в 1,5 раза выше, чем во всех остальных областях Федерации. В связи с этим является актуальным изучение особенностей патогенеза этой формы рака в связи с условиями жизни на Крайнем Севере.

Исполнители: Томский, Архангельский, Новосибирский, Иркутский мединституты.

б) Выяснение патогенеза первичного рака печени в Тюменской области. За последние пять лет в Тобольске зарегистрировано большое число случаев первичного рака печени. Возникает вопрос о связи этой формы заболевания с распространением среди местного населения описторхоза.

Исполнители: Омский и Томский мединституты.

в) Зависимость частоты заболеваний раком кожи от степени инсоляции. В литературе имеются указания на повышенный процент заболеваний раком кожи у лиц, длительное время пребывающих в условиях повышенной инсоляции, однако эти данные далеко еще не точны. Необходимо проведение сравнительного изучения этих данных в районах большой и малой инсоляции.

Исполнители: Кубанский и Архангельский мединституты.

г) Заболеваемость раком легкого в различных промышленных районах, с учетом влияния производственных факторов и задымленности атмосферы. В зарубежной литературе появилось много указаний на увеличение числа заболеваний раком легкого среди населения городов и промышленных районов.

Исполнители: Ленинградский институт санитарии и гигиены.

ПРОБЛЕМА № 6

ПРОФИЛАКТИКА И ЛЕЧЕНИЕ ТУБЕРКУЛЕЗА.

Учитывая профиль и возможности противотуберкулезных институтов РСФСР, а также кафедр некоторых медвузов, и в соответствии с общими задачами здравоохранения в пятилетнем плане, предполагается разработка основных актуальных вопросов профилактики, эпидемиологии, организации противотуберкулезной борьбы, патогенеза, диагностики, клиники и лечения туберкулеза.

Изучение этих частных проблем должно проводиться комплексно.

Исследования предлагается проводить по следующим основным проблемам: I) профилактика, эпидемиология туберкулеза и вопросы организации противотуберкулезной работы, II) патогенез, иммунитет и выздоровление при туберкулезе, III) диагностика, клиника и лечение туберкулеза.

По проблеме — профилактика, эпидемиология туберкулеза и вопросы организации противотуберкулезной работы — планируется дальнейшее изучение противотуберкулезной вакцинации. Хотя в этом направлении и проведена большая работа, тем не менее положение с противотуберкулезной вакцинацией требует разрешения ряда вопросов: изыскания новых вакцинирующих штаммов; улучшения методов вакцинации, в частности изучение многократной вакцинации большими дозами; дальнейшее изучение эффективности и методов ревакцинации; особенностей проведения вакцинации в районах Крайнего Севера, отдаленных районах и на селе. В разрешении вопросов противотуберкулезной вакцинации должны принять участие все тубинституты республики.

Для дезинфекции при туберкулезе должны быть найдены новые, более эффективные средства и способы дезинфекции в тубочагах и стационарах. Раздел дезинфекции поручается Московскому тубинституту.

В настоящее время, в частности, в связи с эффективно проводимой противотуберкулезной терапией, меняется структура заболеваемости туберкулезом, что должно быть изучено среди различных групп больных в городе, сельских местностях, а также на промышленных предприятиях. Изучение структуры заболеваемости повлечет за собой рекомендации в отношении эффективности тех или иных противотуберкулезных мероприятий. В эту работу должны быть включены все тубинституты РСФСР, а также Иркутский мединститут. Точно также все институты должны быть включены в работу по расширению флюорографических исследований с целью наиболее раннего выявления максимального числа заболеваний и научного анализа результатов этих обследований.

Весьма актуальными являются исследования в области изучения краевой патологии, в частности, особенности туберкулезного процесса у больных, проживающих на Дальнем Севере. В эту работу планируется включение Московского, Свердловского и Новосибирского тубинститутов, а также Иркутского, Хабаровского и Архангельского мединститутов.

Изменение структуры заболеваемости требует и новых форм трудоустройства туберкулезных больных. В настоящее время имеются лица, перенесшие туберкулезный менингит, что делает настоятельно необходимым изучение вопросов трудоспособности и трудоустройства этих контингентов.

В свете современных достижений в клинике и терапии туберкулеза должны быть расширены работы и по санпросвету.

Весьма актуальными являются вопросы эпидемиологического значения туберкулеза животных и птиц для населения. В этом направлении в Новосибирском тубинституте ведутся работы по изучению заболеваемости туберкулезом лиц, имеющих контакт с больными животными. Работа эта должна быть расширена и углублена.

1. Профилактика, эпидемиология туберкулеза и вопросы организации противотуберкулезной работы.

1. Изучение противотуберкулезной вакцинации: улучшение методов вакцинации, изыскание новых вакцинирующих штампов, изучение эффективности и методов ревакцинации; проведение вакцинации на селе и изучение этого опыта.

Исполнители: Все тубинституты РСФСР.

2. Разработка новых методов дезинфекции при туберкулезе.

Исполнители: Московский тубинститут.

3. Изучение структуры заболеваемости туберкулезом в городах, сельских местностях и на промышленных предприятиях, а также эффективность противотуберкулезных мероприятий.

Исполнители: Все тубинституты, Иркутский мединститут.

4. Расширение работы по флюорографическим обследованиям и анализ результатов этих обследований.

Исполнители: Все тубинституты.

5. Исследования в области изучения краевой патологии, в частности — заболеваемости туберкулезом населения Дальнего Севера.

Исполнители: Свердловский и Новосибирский тубинституты, Иркутский, Хабаровский и Архангельский мединституты.

6. Дальнейшее изучение трудоспособности и трудоустройства больных туберкулезом, в частности — после перенесенного туберкулезного менингита.

Исполнители: Московский и Ленинградский тубинституты.

7. Расширение работ по санпросвету в свете современных достижений в клинике и терапии туберкулеза.

Исполнители: Московский и Ленинградский тубинституты.

8. Эпидемиологическое значение туберкулеза животных и птиц среди населения.

Исполнители: Новосибирский тубинститут.

II. Патогенез, иммунитет и выздоровление при туберкулезе

Актуальными остаются вопросы локализации процесса; в этом направлении должны быть проведены экспериментальные работы, в частности — с изучением роли нервной системы.

Необходимо изучить влияние проводимой в настоящее время ранней терапии на состояние аллергии и иммунитета и определить взаимосвязи аллергии и иммунитета при тбк, что, как известно, в настоящее время трактуется различно.

Механизмы иммунитета при туберкулезе также не являются окончательно изученными; в этом направлении должны быть проведены работы по выяснению особенностей естественного и приобретенного иммунитета, изучены все его звенья и дано физиологическое обоснование проблемы иммунитета при тбк.

В связи с эффективно проводимой терапией, должны быть изучены репаративные процессы при туберкулезе различной локализации; особое значение приобретает изучение патогенеза.

обострений, не нашедшее до сего времени должного отражения в планах институтов.

9. Исследования в области патогенеза туберкулеза, в частности — изучение проблемы локализации процесса и патогенеза обострений.

Исполнители: Московский и Ленинградский тубинституты.

10. Изучение особенностей иммунитета и физиологическое обоснование его при туберкулезе, а также соотношение его с аллергией.

Исполнители: Московский и Ленинградский тубинституты.

11. Изучение репаративных процессов при туберкулезных процессах различной локализации.

Исполнители: Московский, Ленинградский, Свердловский тубинституты.

III. Диагностика, клиника и лечение туберкулеза

По диагностике, клинике и лечению туберкулеза особое значение приобретает совершенствование методов лабораторной диагностики и внедрение в широкую практику наиболее точных способов выявления туберкулезных бактерий. Под влиянием различных химиопрепаратов и антибиотиков возбудитель туберкулеза так изменяется, что принятые способы его определения оказываются неполноценными, в связи с чем возможна неправильная трактовка феномена абациллирования. Необходимо дальнейшее изучение изменчивости возбудителя туберкулеза, в частности изучение изменений вирулентности лекарственно-устойчивых штаммов, стойкости этого феномена, предупреждения ее возникновения, эпидемиологического значения устойчивых штаммов и т. д. Работы этого направления должны проводиться в Московском, Ленинградском и Свердловском тубинститутах.

Несмотря на то, что в настоящее время в распоряжении фтизиатров имеется ряд эффективных лечебных препаратов, должно быть расширено изыскание новых, еще более эффективных препаратов, которые должны изучаться как в эксперименте, так и в клинике. В планы должны быть включены работы по определению механизма действия изучаемых препаратов и антибиотиков. Необходимо дальнейшее совершенствование комплексной и комбинированной терапии. Большой интерес представляет изучение влияния указанной терапии на обмен веществ, на различные функциональные изменения и ферментативные системы больного, которые должны быть изучены с привлечением всех современных методов обследования.

К разрешению этих вопросов должны быть привлечены все тубинституты Федерации, а также кафедры туберкулеза 1-го и 2-го Московских мединституты.

Терапия туберкулеза с применением антибактериальных препаратов требует своего расширения в смысле введения в арсенал лечебных средств различных стимуляторов защитных сил организма больного и использования методов десенсибилизации. Этот раздел поручается Московскому и Ленинградскому тубинститутам.

Все тубинституты, а также Иркутский, Омский и Ивановский мединституты, должны также принять участие в работе по совершенствованию методов ранней диагностики и изысканию более эффективных методов лечения внелегочного туберкулеза: менингита, лимфоузлов, брюшины, кишечника, кожи, глаз, мочеполовой системы, бронхов и т. д.

Особое внимание в предстоящий период следует уделить изучению проблемы эндокринной системы при туберкулезе.

Проводимая в настоящее время комплексная терапия при соответствующих показаниях включает в себя хирургические методы лечения легочного и внелегочного (в том числе и костно-суставного) туберкулеза. В дальнейшем должны быть проведены работы по усовершенствованию имеющихся, а также разработка новых методов хирургического лечения туберкулеза.

В настоящее время имеется большое количество лиц, переболевших туберкулезной инфекцией и эффективно леченных, но нет еще достаточных сведений об отдаленных результатах этого успешного лечения. Поэтому максимально широко должны быть изучены отдаленные результаты применения различных методов лечения туберкулеза: хирургических, антибактериальных и т. д. В эту работу должны быть включены все тубинституты.

Особое внимание в планах на ближайшую пятилетку должно быть уделено туберкулезу детского и подросткового возраста, в частности в отношении ранней его диагностики и раннего начала лечения.

Свердловский тубинститут и Челябинский мединститут должны продолжить проводимую ими работу по изучению пневмокониозов в сочетании с туберкулезом.

12. Совершенствование лабораторной диагностики туберкулеза.

Исполнители: Московский, Ленинградский, Свердловский тубинституты.

13. Дальнейшее изучение изменчивости возбудителя туберкулеза, в частности — лекарственной устойчивости туберкулезных микобактерий, вирулентности устойчивых штаммов,

стойкости этого феномена, предупреждения ее возникновения, эпидемиологического значения лекарственно-устойчивых штаммов.

Исполнители: Московский, Ленинградский и Свердловский тубинституты.

14. Изыскание новых эффективных лекарственных препаратов, изучение их в эксперименте и в клинике. Дальнейшее изучение форм комплексной и комбинированной терапии. Изучение механизмов действия химиопрепаратов и антибиотиков, изучение влияния длительной антибактериальной терапии на обмен веществ и ферментативные системы больного.

Исполнители: Все тубинституты, кафедры туберкулеза 1 и 2 Московских мединститут.

15. Изучение методов стимуляции защитных сил организма больного и десенсибилизации.

Исполнители: Московский и Ленинградский тубинституты.

16. Ранняя диагностика и изыскание эффективных методов лечения внелегочного туберкулеза: менингита, лимфоузлов, брюшины, кишечника, кожи, глаз, мочеполовой системы и т. д.

Исполнители: Все тубинституты, Иркутский, Омский и Ивановский мединституты.

17. Изучение проблемы эндокринной системы при туберкулезе.

Исполнители: Московский и Ленинградский тубинституты, кафедра туберкулеза 1 Московского мединститута.

18. Изучение методов диагностики и рациональной терапии туберкулеза дыхательных путей, в частности бронхов.

Исполнители: Московский, Ленинградский и Свердловский тубинституты, 2-й Московский мединститут.

19. Исследования в области усовершенствования хирургического лечения легочного и внелегочного, в том числе костно-суставного туберкулеза.

Исполнители: Все тубинституты и Иркутский мединститут.

20. Изучение отдаленных результатов применения различных (хирургических, антибактериальных, комплексных) методов лечения туберкулеза различной локализации.

Исполнители: Все тубинституты.

21. Туберкулез в детском и подростковом возрасте, в частности, методы ранней его диагностики и ранней терапии.

Исполнители: Все тубинституты.

22. Дальнейшее исследование пневмокониозов в сочетании с туберкулезом.

Исполнители: Свердловский тубинститут и Челябинский медицинский институт.

ПРОБЛЕМА № 7

**ПРОФИЛАКТИКА И ЛЕЧЕНИЕ ВАЖНЕЙШИХ
ИНФЕКЦИОННЫХ ЗАБОЛЕВАНИЙ**

Научно-исследовательские институты эпидемиологии, микробиологии и гигиены и кафедры медицинских институтов в сотрудничестве с работниками практических лечебно-санитарных учреждений должны сосредоточить свои усилия на изыскании эффективных мероприятий по профилактике важнейших инфекционных заболеваний и снижении заболеваемости и летальности при них.

Изучение краевой эпидемиологии должно стать ведущим разделом научно-исследовательской деятельности институтов и кафедр медвузов. Основной задачей является изучение причин заболеваемости, эффективности профилактических мероприятий, усовершенствование комплекса мероприятий по борьбе с каждой инфекцией в зависимости от конкретной эпидемической и общесанитарной обстановки.

Раздел I. КРАЕВАЯ ЭПИДЕМИОЛОГИЯ

1. Эпидемиология края, области, города и т. д., разработка комплекса противоэпидемических мероприятий и изучение их эффективности

Важнейшими разделами этой частной проблемы являются:

- 1) изучение инфекционных заболеваний и комплекса мероприятий по борьбе с ними в районах освоения целинных земель; профилактика инфекционных заболеваний, имеющих на более важное значение в местных условиях;
- 2) изучение важнейших инфекционных заболеваний и разработка комплекса мероприятий по профилактике и борьбе с ними в зонах строительства гидроузлов, не только в период строительства, но и в период окончания строительства и пуска сооружений в эксплуатацию;

3) особое внимание научно-исследовательских институтов и кафедр медвузов должно привлечь изучение эпидемиологии бешенства, бруцеллеза, туляремии, геморрагических лихорадок и некоторых риккетсиозов.

Исполнители: Все институты эпидемиологии, микробиологии и гигиены (ИЭМГ) и кафедры инфекционных болезней медвузов.

Раздел II. БРЮШНОЙ ТИФ И ПАРАТИФОЗЫ

Брюшной тиф и паратифы имеют сравнительно небольшой удельный вес в общей заболеваемости кишечными инфекциями. Этим, по всей вероятности, можно объяснить, что в планах научно-исследовательских институтов разработка тематики, связанной с этими инфекциями, занимает сравнительно небольшое место. Однако, учитывая намечающуюся тенденцию к росту заболеваемости брюшным тифом и паратифом в отдельных городах и областях Российской Федерации за последние годы, необходимо уделить изучению этих инфекций большее внимание. Изучение этой проблемы должно вестись по следующим частным проблемам:

2. Эпидемиология брюшного тифа. Изучение эпидемического процесса при брюшном тифе и паратифах

Принимая во внимание, что спорадическая заболеваемость с неустановленными источниками инфекции и путем передачи занимает преобладающий удельный вес в общей заболеваемости брюшным тифом и паратифами, необходимо изучить особенности эпидемического процесса современного брюшного тифа в целях более успешного снижения уровня заболеваемости. Особое внимание следует обратить на источники и пути распространения рассеянных спорадических случаев при обязательном использовании метода фаготипирования выделяемых культур.

3. Методы выявления брюшнотифозного бактерионосительства

Одним из важнейших источников спорадической заболеваемости являются незарегистрированные носители, которые могут распространять инфекцию при любом механизме ее передачи. Исследования должны быть направлены на усовершенствование существующих и разработку новых надежных и простых методов выявления хронического носительства. Одним из таких методов является усовершенствование реакции Ви-агглютинации.

4. Санация острых и хронических бактерионосителей

В связи с необходимостью разрешения задачи снижения и ликвидации тифо-паратифозных заболеваний, внимание научно-исследовательских и медицинских институтов должно быть направлено на изыскание эффективных средств санации острых и хронических бактерионосителей. Необходимо комплексное испытание химиотерапевтических и иммунореактивных средств, направленных прежде всего на повышение иммунологической защиты организма.

5. Изучение особенностей клинической картины, иммунологической реактивности организма и возбудителей инфекций у брюшнотифозных и паратифозных больных, леченных антибиотическими средствами

Широкое применение антибиотиков (синтомицина, левомицетина) для лечения брюшнотифозных больных изменяет клиническое течение болезни и, повидимому, обуславливает несовершенный иммунитет после перенесенного заболевания. Необходимо изучить клинические особенности течения болезни и иммунологические сдвиги (р. Видаля, превентивные свойства сывороток) с целью разработки методов, направленных на повышение напряженности иммунитета после перенесенного заболевания.

6. Специфическая профилактика брюшного тифа и паратифов

Существующие препараты (корпускулярные формолвакцины и химические поливакцины) при проверке их в эпидемиологическом опыте не обеспечивают достаточно напряженного иммунитета, что ставит задачу проведения дальнейших научных исследований, направленных на изыскание новых, более эффективных препаратов.

7. Изучение эпидемиологии сальмонеллезных заболеваний, протекающих по типу инфекций, обусловленных бипатогенными паратифозными бактериями

Имеются факты выделения различных сальмонелл, обнаруживаемых у больных с клиническим синдромом дизентерии и заболеваний, протекающих по типу инфекций, а также у людей без всяких клинических проявлений болезни.

Ставится задача изучения источников и путей распространения этих заболеваний с целью разработки рациональных мер борьбы с ними.

8. Влияние сокращения контингентов, подвергавшихся вакцинации против брюшного тифа и паратифов, на повышение заболеваемости этими инфекциями

Наблюдающееся за последние годы некоторое повышение заболеваемости брюшным тифом и паратифами на отдельных территориях может быть связано с сокращением количества лиц, подвергавшихся специфической профилактике. Целью работы является разработка материалов, характеризующих заболеваемость вакцинированных и не подвергшихся иммунизации.

9. Изучение напряженности иммунитета у вакцинированных против брюшного тифа и паратифов с целью выработки рациональных схем иммунизации

Специфическая профилактика брюшного тифа и паратифов является одним из мероприятий, направленных на снижение заболеваемости.

Однако, существующие схемы ревакцинации не могут считаться достаточно обоснованными.

Задачей работы является определение степени напряженности иммунитета в различные сроки после первичной вакцинации путем определения превентивных свойств соответствующих сывороток. Критерием для решения этого вопроса могут служить также эпидемиологические показатели среди первично вакцинированных по сравнению с ревакцинированными в различные сроки.

Исполнители раздела II: Московский, Сталинградский, Омский, Куйбышевский, Горьковский и Хабаровский ИЭМГ, Саратовский, Сталинградский, Ростовский и Дагестанский мединституты.

Раздел III. СКАРЛАТИНА

В борьбе со скарлатиной достигнуто решение ряда вопросов, касающихся эпидемиологии, патогенеза, иммунологии и лечения этого заболевания. Значительно снизилась летальность при скарлатине; введение более рационального режима больных и методов лечения антибиотиками позволили снизить число осложнений, сократить сроки заразительности скарлатины и длительность госпитализации. Тем не менее, заболеваемость этой инфекцией занимает еще не последнее место, что требует проведения дальнейшей работы по изучению вопросов клиники и иммунологии, связанных с лечением антибиотиками, значения в эпидемиологии скарлатины существующего ре-

жима больных, роли ангина стрептококкового происхождения в возникновении заболевания, поздних осложнений со стороны сердечно-сосудистой системы и т. д.

10. Профилактика скарлатины

Высокое стояние заболеваемости скарлатиной требует проведения работ, направленных к предотвращению возникновения этой инфекции. Сюда относятся эпидемиологическое изучение ранней выписки больных, связанной с терапией антибиотиками, а также разработка соответствующих мероприятий в клинике. Другим вопросом является изучение ангины стрептококковой этиологии, которые могут быть нераспознанными стертыми формами скарлатины и источником инфекции в окружении больного.

11. Иммуитет при скарлатине

Наблюдения указывают на увеличение частоты повторных случаев скарлатины у леченных антибиотиками больных. Это требует дальнейших исследований динамики формирования иммунитета и развития иммунологических реакций при скарлатине, леченной антибиотиками.

12. Клиника и лечение скарлатины

Остается не вполне разрешенным вопрос о диагностике стертых форм скарлатины, требуется дальнейшая разработка методов дифференциальной диагностики этих форм как от других заболеваний, протекающих с экзематозными высыпаниями, так и от заболеваний без высыпаний, диагностируемых как ангины. Требуется изучения динамика изменений сердечно-сосудистой системы в различные фазы заболевания. Важно выяснить механизм этих изменений с целью разработки методов предотвращения поздних осложнений со стороны сердечно-сосудистой системы. В отношении лечения скарлатины необходима дальнейшая разработка методов лечения антибиотиками с учетом срока их применения и дозировки с целью предупреждения осложнений и уменьшения сроков заразительности скарлатиной; с другой стороны, следует учесть и возможность возникновения повторного заболевания скарлатиной.

Необходимо также изучение побочных явлений при терапии антибиотиками с целью предупреждения этих осложнений.

Исполнители раздела III: Московский и Ленинградский ИЭМГ, Моск. Институт уха, горла и носа, педиатрические и медицинские институты.

Раздел IV. ДИФТЕРИЯ И КОКЛЮШ

13. Диагностика, клиника, патогенез и иммунитет при дифтерии

Участились случаи атипичных (острых) форм дифтерии: трудность их распознавания и дифференциальной диагностики от ангины другой этиологии обуславливает необходимость изучения этих форм на материале дифтерийных и диагностических отделений с применением новых методов лабораторной диагностики. Имеется в виду продолжить изучение реакций агглютинации с дифтерийным антигеном, реакции связывания комплемента, серологическое типирование дифтерийных микробов, определение токсигенности культур и т. д.

Уяснение сложности патогенеза токсических форм дифтерии (значение токсического и аллергического факторов) делает необходимым углубленное изучение роли высшей нервной деятельности в формировании и лечении токсической дифтерии, что может вооружить нас новыми подходами для разработки эффективной терапии токсикоза при дифтерии.

Изучение иммунитета при дифтерии ограничивалось, в основном, титрованием антитоксина. Между тем, имеется достаточно оснований для того, чтобы включиться в изучение и антибактериального иммунитета. При дифтерии мало изучены: его диагностическое значение, связь с общим состоянием организма, центральной нервной системой и т. д. Эта тематика представляет также интерес для изучения в разных климатических условиях, в том числе на Крайнем Севере.

Исполнители: Ленинградский, Московский, Курский, Казанский, Ивановский, Саратовский, Иркутский, Свердловский, Омский медицинские институты; Ленинградский, Московский, Ростовский, Омский, Куйбышевский, Свердловский, Читинский и Архангельский ИЭМГ, Московский институт уха, горла, носа.

14. Лечение и профилактика дифтерии

Несмотря на успехи в разработке комплексной терапии тяжелых форм дифтерии и существенное улучшение качества сыворотки (диаферм), эффективность терапии этих форм еще недостаточна. Необходимы поиски новых путей, в частности, изучение антибиотиков и методов их применения, а также разработка методов терапии, основанных на изучении патогенеза дифтерии и дифференцированном анализе сердечно-сосудистых расстройств.

Недостаточно изучена эпидемиологическая роль носителей дифтерийной палочки; принятая практика длительной изоляции носителей требует разрешения вопроса о носительстве нетоксигенных культур. Необходимо эпидемиологическое и микробиологическое изучение этого вопроса, а также изыскание методов лечения носителей дифтерийных палочек. Установлено, что иммунизация дифтерийным анатоксином не всегда сопровождается выработкой иммунитета достаточной напряженности. Необходимо дальнейшее изучение этого вопроса. Изыскание способов поднятия иммунитета в таких случаях как в отношении усовершенствования препаратов и методики их применения, так и в отношении возможности воздействия на организм прививаемого ребенка.

Исполнители: Московский педиатрический институт, Ленинградский сан. гиг. институт, Саратовский и Свердловский мединституты, Московский, Ростовский и Ленинградский им. Пастера ИЭМГ.

15. Диагностика и лечение коклюша

Одним из актуальных вопросов борьбы с коклюшем является изыскание доступных для широкой практики методов бактериологической диагностики. Применяемые в настоящее время среды (с добавлением крови) мало доступны, поэтому необходимо изыскание новых сред, не содержащих крови и вместе с тем обеспечивающих рост коклюшных микробов.

Известно, что до настоящего времени вопрос о методах лечения коклюша недостаточно разработан. Необходимо дальнейшее изучение новых методов лечения коклюша, в частности, с применением антибиотиков, иммуно-серио- и физиотерапии.

Исполнители: Московский и Ленинградский ИЭМГ, Московский, Ленинградский педиатрические институты, 2-й Московский мединститут.

16. Иммуниет и специфическая профилактика при коклюше

Вопрос о специфической профилактике коклюша до сих пор еще не нашел своего решения. Необходима разработка метода приготовления эффективного в иммунологическом отношении препарата; весьма актуальным вопросом является изыскание методов приготовления комплексного препарата для целей вакцинации против коклюша и дифтерии.

Исполнители: Московский и Ленинградский ИЭМГ, Московский и Ленинградский педиатрические институты, 2-й Московский мединститут.

Раздел V. ДИЗЕНТЕРИЯ

Анализ литературных данных и материалов лечебных и профилактических учреждений свидетельствует не только о недостаточности проводимых в настоящее время мероприятий по борьбе с дизентерией, но и о том, что ряд вопросов этой инфекции изучен еще далеко не полно. Как решение частных вопросов проблемы борьбы с дизентерией, так и успешное решение проблемы в целом может быть достигнуто при комплексной работе клиницистов, инфекционистов, педиатров, микробиологов, эпидемиологов, гигиенистов, физиологов и патофизиологов, с широким привлечением лечащих врачей и врачей санитарно-эпидемиологических станций.

17. Эпидемиология дизентерии

Эпидемиология дизентерии подвергается широкому изучению, однако многие вопросы этой проблемы еще остаются спорными.

Причины летнего сезонного подъема дизентерии не могут быть объяснены только мушинным фактором: необходимо дальнейшее изучение этого вопроса в отношении других возможных причин сезонности. Особый интерес представляет изучение данного вопроса в условиях Крайнего Севера.

За последние годы отмечается относительно высокое стояние заболеваемости дизентерией в осенне-зимние месяцы. Это заставляет заняться углубленным изучением источников и путей распространения инфекции во внесезонном периоде. Например, вопреки старому мнению о том, что вода не играет существенной роли в распространении дизентерии, за последние годы накапливаются данные обратного характера. Перед институтами стоит задача ответить на вопрос о роли водного фактора в эпидемиологии дизентерии.

В клинике и эпидемиологии дизентерии особое внимание должно быть уделено вопросу формирования устойчивых форм возбудителя как к препаратам (химиотерапевтические средства), так и в разных условиях внешней среды.

Комплексная работа по изучению проблемы дизентерии на том или ином микро- или макро-участке должна включать подробное санитарно-гигиеническое изучение эпидемиологической обстановки в сельских условиях, в городах, на крупных стройках, на целинных землях.

Следует изучить эффективность диспансеризации переболевших дизентерией, как противоэпидемического мероприятия, в том числе результаты ранней выписки больных. Специаль-

ного внимания требует хроническая дизентерия с точки зрения ее эпидемиологического значения в новых условиях диспансерного обслуживания больных.

18. Клиника, патогенез и лечение при острой и хронической форме дизентерии

Вопросы клинической классификации, дифференциальной диагностики, патогенеза и иммунитета при дизентерии находятся еще в стадии изучения. Следует обратить особое внимание на изучение формирования дизентерии затяжного и хронического течения, поскольку они остаются недостаточно расшифрованными в отношении клиники, патогенеза, дифференциального диагноза и поскольку при диагностике их делается немало ошибок, а также вопросы существования и патогенеза носительства дизентерийных палочек у здоровых людей.

Изучение функциональной патологии важнейших систем и органов, а также нарушений различных видов обмена, должно занимать большое место при разработке вопросов клиники острой дизентерии и формирования затяжных форм.

Необходимо изучение роли реинфекции в генезе затяжного течения дизентерии.

Решение важнейшей проблемы обезвреживания источника дизентерийной инфекции может быть достигнуто радикальным излечением острой и хронической дизентерии, почему самое серьезное внимание должно быть обращено на усовершенствование существующих и изменение новых методов лечения острой и хронической дизентерии.

В круг изучения необходимо включить вопросы постинфекционного и поствакцинального иммунитета с учетом методики применения антибиотиков (целесообразность повторения курсов химиотерапии, применение комбинации препаратов, в частности метода комбинированной иммунохимиотерапии и т. д.).

19. Диагностика дизентерии

Использование существующих методов не обеспечивает достаточно раннего диагноза дизентерии. Необходима дальнейшая разработка методики ранней (микробиологической, серологической и клинической) диагностики дизентерии.

Наибольшие трудности представляет установление диагноза у маленьких детей. Разрешению этого вопроса будет способствовать разработка рациональной классификации острых желудочно-кишечных заболеваний у детей раннего возраста.

20. Специфическая профилактика дизентерии

Существующие вакцины и методы их применения не удовлетворяют практику, так как эффективность их недостаточна. Необходима разработка, изучение и внедрение в практику новых препаратов.

Исполнители раздела V. Все ИЭМГ, педиатрические и медицинские институты, санитарно-эпидемиологические станции (СЭС).

Раздел VI. ВИРУСНЫЕ ЗАБОЛЕВАНИЯ

Вирусные инфекции имеют большой удельный вес в общей заболеваемости населения. Такие инфекции, как вирусный грипп, разнообразные нейровирусные заболевания, например, полиомиелит, бешенство, клещевой энцефалит, эпидемический гепатит, корь и геморрагические лихорадки, требуют к себе самого серьезного внимания, в первую очередь, с целью разработки точных и общедоступных методов диагностики, эффективной профилактики и терапии. В вирусологии, как сравнительно молодой отрасли микробиологии, далеко еще не выяснены вопросы, связанные со свойствами вирусов, их изменчивостью, эпидемиологией многих вирусных инфекций и путей их передачи. Поэтому разработка последних вопросов крайне необходима, так как методы диагностики, лечения и профилактики не могут быть полноценно разрешены без точного знания свойств вирусов, патогенеза и эпидемиологии важнейших вирусных инфекций.

Проблемы вирусологии должны развиваться комплексно, с обязательным участием, помимо вирусологов, также эпидемиологов, инфекционистов, невропатологов и педиатров.

В течение ближайшей пятилетки важнейшими инфекциями, на изучение которых должно быть в первую очередь сосредоточено внимание специалистов, являются грипп, нейровирусные инфекции и эпидемический гепатит.

21. Грипп и острый катарр верхних дыхательных путей

Первоочередными вопросами этой проблемы являются: разработка методов быстрой, точной и доступной дифференциальной диагностики гриппа и острых катарров и разработка эффективных методов профилактики данных заболеваний.

Трудность разработки эффективных профилактических и лечебных мероприятий при этих заболеваниях, в первую очередь, зависит от отсутствия надежных методов их диагностики.

Поэтому при разработке вопросов, относящихся к изучению природы гриппозных вспышек и методов диагностики, профилактики и лечения гриппа, необходимо, как правило, проводить сопоставление с острыми катаррами верхних дыхательных путей, что, в первую очередь, требует разработки точных методов их дифференциальной диагностики, а также всестороннего выяснения этиологии, патогенеза и распространенности острых катарров. Вирусы, вызывающие гриппозные вспышки, неоднородны по своей природе, причем мы еще не знаем всех возможных вариантов вирусов гриппа, вызывающих периодически повторяющиеся эпидемии.

Неоднородность острых катарров несомненна, но до последнего времени в расшифровке их природы сделано крайне мало.

Большое внимание следует обратить на выяснение природы частых заболеваний некоторых лиц гриппом и острым катарром верхних дыхательных путей и на возможную связь их с хроническим тонзиллитом.

Для точной дифференциальной диагностики гриппа и острых катарров имеет существенное значение систематическое изучение особенностей заболеваемости населения как гриппом, так и острыми катаррами, выявление наличия или отсутствия их контагиозности в каждом частном случае, роли климатических и метеорологических факторов, а также иммунологических особенностей у населения, свойств циркулирующих штаммов и возраста заболевших. Несмотря на значительное количество работ, опубликованных в течение последних лет об особенностях течения гриппа и острых катарров в детском возрасте, в частности в разные периоды гриппозных эпидемий и эндемий, вопрос этот остается незавершенным и сохраняет свою актуальность. Важным вопросом остаются также методы диагностики, клиники и лечения поражений нервной системы и внутренних органов.

Очень актуальным и далеко еще не решенным вопросом остается и вакцинопрофилактика гриппа, а тем более профилактика острых катарров. Следует обратить особое внимание на то, что эффективность вакцинации против гриппа определяется не только качеством самой вакцинации, но и правильным учетом ее действия, который требует точной дифференциальной диагностики гриппа от острых катарров, составляющих основную массу заболеваний в межэпидемические по гриппу периоды.

Исполнители: Ленинградский им. Пастера, Сталинградский и Приморский ИЭМГ, Московский институт уха, горла и носа, педиатрические институты в Свердловске и Ленинграде.

22. Нейровирусные инфекции

Основное внимание при изучении нейровирусных инфекций должно быть обращено на полиомиелит, бешенство и клещевой энцефалит.

а) Полиомиелит.

В течение последних лет полиомиелит, в силу учащения заболеваемости, приобрел значение инфекции, требующей к себе серьезного внимания и всестороннего изучения.

Если паралитические формы полиомиелита распознаются достаточно легко, то непаралитические формы, составляющие значительный процент всех заболеваний полиомиелитом, не всегда регистрируются. При этих условиях особо важное значение приобретает разработка методов ранней и точной диагностики этих заболеваний и клиническое изучение симптоматики последних форм.

В процессе изучения методов ранней диагностики полиомиелита необходимо обратить серьезное внимание на особенности вирусов полиомиелита в сопоставлении последних с полиомиелитоподобными штаммами, вирусом Коксеки, вирусом энцефаломиелита мышей Тейлора и др.

В связи с вопросами диагностики требуют выяснения и вопросы эпидемиологии полиомиелита.

В области лечебных мероприятий первоочередной задачей является выяснение эффективности применения при полиомиелите гаммаглобулина.

б) Клещевой энцефалит.

Изучение эпидемиологии, а также методов профилактики и лечения клещевого энцефалита определяется, в первую очередь, вопросами краевой патологии. Разработка этой проблематики должна идти в следующих направлениях: а) клинико-лабораторная диагностика разных форм энцефалита, что связано, в частности, с получением новых и широким испытанием ранее предложенных диагностикумов; б) испытание эффективности сывороточного и медикаментозного лечения, в) изучение противоклещевых средств.

в) Бешенство.

Проблема бешенства может при некоторых условиях приобретать значительную актуальность для органов здравоохранения, в связи с чем разработка ее должна продолжаться.

Разработка данной проблемы должна быть направлена на усовершенствование антирабических вакцин и на изучение природы осложнений (поствакцинальные энцефаломиелиты) после антирабических прививок. Большое значение имеет выяснение методики прививок, их роли, как сенсibilизирующего организм агента, значение ослабляющих моментов в развитии осложнений и т. д.

Исполнители: Ленинградский им. Пастера, Куйбышевский, Горьковский, Томский, Омский, Свердловский, Ростовский н/Дону ИЭМГ'и; 1-й Московский, 1-й Ленинградский, Иркутский, Хабаровский, Куйбышевский, Молотовский, Омский, Томский, Башкирский, Смоленский и Новосибирский мединституты.

23. Эпидемический гепатит

Важнейшими задачами в изучении эпидемического гепатита и мер борьбы с ним остаются: 1) поиски лабораторной диагностики этой инфекции, основанной на специфических методах, методах определения функционального состояния печени и других, предложенных в последнее время; 2) клиническое изучение особенностей течения отдельных форм заболеваний, эффективность новых методов лечения, показаний к выписке, тщательные последующие наблюдения за переболевшими; 3) выяснение распространенности эпидемического гепатита, источников и путей его передачи, продолжительности заразного периода и эффективности предложенных мер борьбы.

Исполнители: МОНИКИ, Московский ИЭМГ, Свердловский, Саратовский, Горьковский, Ростовский, Архангельский, Ивановский, Хабаровский, Читинский мединституты.

ПРОБЛЕМА № 8

КРАЕВАЯ ПАТОЛОГИЯ И ЭПИДЕМИОЛОГИЯ

Раздел I. ЛЕПТОСПИРОЗ

За последние десять лет изучение проблемы лептоспироза в ряде институтов получило серьезное развитие. Все более уточняется географическое распространение инфекции в краях и областях республики; установлены новые типы возбудителей лептоспироза у людей и животных; предложено несколько классификационных схем лептоспирозов, что, несомненно, облегчает изучение инфекции и помогает в практической работе и т. д. В результате исследовательских работ признано, что лептоспироз относится к инфекциям с природной очаговостью.

Заболевание лептоспирозом требует энергичной специфической профилактики, так как приносит большой ущерб экономике пораженных районов. В плане выработки мер профилактики и борьбы с лептоспирозом в очагах предложена и реализована в производстве лептоспирозная вакцина.

Однако, несмотря на несомненные успехи в изучении указанной проблемы, еще имеется ряд местностей, в которых регистрируется значительная заболеваемость людей и животных. Это требует дальнейшего изучения этиологии, классификации, диагностики и специфической профилактики лептоспирозов с целью снижения заболеваемости лептоспирозом до минимума и ликвидации его в некоторых очагах.

1. Этиология лептоспироза

Знание этиологической структуры лептоспирозных заболеваний человека и животных в крае необходимо для правильной и своевременной диагностики лептоспирозных заболеваний, а также совершенствования методов специфической профилактики и терапии лептоспироза.

Исполнители: Ленинградский им. Пастера, Омский, Приморский, Ростовский ИЭМГ, Краснодарская крайсан-эпидстанция.

2. Изучение природной очаговости лептоспирозов

Задачу изучения природной очаговости сельского безжелтушного лептоспироза следует считать весьма актуальной. Особенности природных очагов безжелтушного лептоспироза определяются, в основном, природными условиями территории, существованием тех или иных видов грызунов — источников инфекции, а также хозяйственной деятельностью человека.

Исполнители: Ленинградский им. Пастера, Омский, Приморский, Ростовский ИЭМГ, Краснодарская крайсан-эпидстанция.

3. Диагностика и профилактика лептоспирозов

Существующие методы лабораторной диагностики лептоспирозов, несмотря на высокую специфичность их, позволяют ставить диагноз лептоспироза не ранее 6—8 дня заболевания. Необходимо изыскание методов лабораторной диагностики, которые позволили бы диагностировать лептоспироз в первые дни заболевания. Наряду с этим, очень важно разработать методы серологической диагностики с убитым антигеном, что разрешило бы широко пользоваться серодиагностикой в периферических лабораториях.

В последние два года специфическая профилактика лептоспирозной вакциной входит в практику здравоохранения, поэтому необходима проверка эпидемиологической эффективности препарата для оценки его качества и усовершенствования.

Исполнители: Ленинградский им. Пастера, Омский, Приморский, Ростовский ИЭМГ, Краснодарская крайсан-эпидстанция.

Раздел II. ЭНДЕМИЧЕСКИЙ ЗОБ

Проблема эндемического зоба является для РСФСР актуальной. В шестой пятилетке предстоит освоить обширные пространства, в частности новый угольно-рудный район южной Якутии. Уже приступлено к строительству крупнейших гидроэлектростанций на Ангаре и Енисее. Осваиваются целинные земли в Сибири. Будут освоены районы полиметаллических руд Забайкалья и т. д.

Большинство этих мест, в силу почвенных условий, являются районами эндемического зоба. Отсутствие точных данных о

распространении эндемического зоба по отдельным областям лишает органы здравоохранения возможности планировать иодную профилактику населения.

В пораженных эндемическим зобом районах идут большие стройки. На это строительство со всех концов Союза приезжают десятки тысяч людей, свободных от зоба. Важно изучить влияние на них пребывания в заведомо эндемической местности, найти наиболее эффективные меры профилактики эндемического зоба.

В разных аспектах изучается эта проблема в медицинских институтах. Однако, некоторые из частных тем являются оторванными от общего состояния вопроса эндемического зоба и пока являются практически мало полезными. В связи с этим мединститутам необходимо предусмотреть прежде всего организацию массовых осмотров населения для изучения состояния щитовидной железы, заболеваемости эндемическим зобом и составления карт очагов эндемии. К массовому осмотру щитовидной железы у населения необходимо привлечь, кроме научных сотрудников институтов, местных врачей и студентов — выпускников, после соответствующего инструктажа. Это позволит дать клиническую характеристику эндемического зоба и выявить местности, нуждающиеся в иодной профилактике.

1. Изучение распространенности зоба

Задачей работы является выявление новых по эндемическому зобу населенных мест в целях своевременного введения противозобных мероприятий. Необходимо предусмотреть организацию массовых осмотров населения для изучения состояния щитовидной железы, заболеваемости эндемическим зобом и составления карт очагов эндемии, широко использовать профилактические осмотры населения промышленных районов и сельского населения, а также провести изучение зоба у детей младшего и школьного возраста. Изучению подлежит также частота зоба в зависимости от миграции населения, лечебной и профилактической работы и изменения условий жизни населения. В частности, на больших стройках, куда со всех концов Советского Союза приезжают десятки тысяч людей, важно изучить влияние на них пребывания в заведомо эндемичной области и найти наиболее эффективные меры профилактики эндемического зоба. Необходимо продолжить изучение зоба, начиная с раннего детского возраста, с учетом реактивности организма больных.

Исполнители: Все мединституты, расположенные в районах зобной эндемии, Московский, Ярославский и Брянский облздравотделы.

2. Этиология и патогенез эндемического зоба

а) Определения в различных природных объектах (в почве, воде и продуктах питания) содержания иода в возможных и существующих очагах эндемического зоба необходимы для установления степени иодной недостаточности в природе, а также соотношений его с другими химическими элементами для выявления абсолютной или относительной иодной недостаточности, что имеет научное и практическое лечебно-профилактическое значение для борьбы с эндемическим зобом.

Исполнители: Институт санитарии и гигиены им. Эрисмана, Красноярский, Челябинский, Читинский, Благовещенский, Свердловский, Иркутский, Молотовский, Чкаловский, Ижевский, Казанский, Горьковский, Северо-Осетинский, Дагестанский, Ставропольский мединституты.

б) Изучение зоба, как био-геохимической эндемии, требует всестороннего изучения среды в районах его распространения в свете учения Вернадского о микроэлементах (бром, фтор, иод, стронций, кальций, кобальт, железо, магний, молибден и др.).

Исполнители: Свердловский, Иркутский, Казанский, Ивановский и Горьковский мединституты.

в) Санитарно-гигиенический фактор в развитии зоба признается почти всеми, но он недостаточно конкретизирован. Следует изучить природу неблагоприятных факторов, обуславливающих возникновение зоба (химические агенты, токсины различного происхождения, бактериальные начала, вирусы и т. д.) для их устранения.

Исполнители: Институт санитарии и гигиены им. Эрисмана, Казанский, Ленинградский сан. гиг., Свердловский, Иркутский, Чкаловский, Северо-Осетинский, Ярославский мединституты; Брянский и Ярославский облздравотделы.

г) Разработка наиболее рациональных диет в местах зобной эндемии на основании сопоставления частоты зоба у различных групп населения.

Исполнители: Горьковский, Свердловский, Казанский и Иркутский мединституты.

д) Изучение механизмов инфекционно-токсического влияния на нервную систему показало, что ее трофическая функция имеет важнейшее значение в течении и характере развития патологического процесса. Необходимо изучить роль нервной системы как в этиологии зоба, так и в развитии изменений во всем организме при зобе и кретинизме и, в частности, в развитии вторичных регрессивных и пролиферативных процессов в зобно-измененной щитовидной железе.

Исполнители: Казанский, Свердловский и Кубанский мединституты.

3. Клиника и морфологические особенности эндемического зоба

Изучение особенностей зоба в отношении гипо- и гипертиреозных проявлений, наличия кретинизма, анемий, сопутствующих заболеваний имеет целью установить наиболее рациональные методы лечения. Подлежит также изучению состояние различных систем (нервной, сердечно-сосудистой и др.) у больных зобом. Изучение секционного материала позволит выявить кривую веса щитовидной железы по возрастным группам и частоту гиперплазий и эмбриобластом. Изучение патогистологических особенностей зоба в свете проблемы нервизма имеет огромное значение в понимании сущности зоба.

Исполнители: Все медвузы в районах зобной эндемии и Московский облздравотдел.

4. Лечение и профилактика зоба

Планируется разработка наиболее эффективных методов лечения иодом разных форм зоба, в зависимости от его морфологических особенностей и функциональных проявлений. При хирургическом лечении необходимо внедрение новой методики О. В. Николаева и учет результатов операций (с последующей иодной профилактикой). Главной задачей работы является широкое внедрение этого метода с выявлением и строгим учетом результатов противозобной профилактики. Необходимо также разработать различные варианты использования старых методов лечения и профилактики зоба (иодирование пищи, чая и т. д.).

Исполнители: Все медвузы в районах зобной эндемии и Мособлздравотдел.

ПРОБЛЕМА № 9

**ИОНИЗИРУЮЩЕЕ ИЗЛУЧЕНИЕ И ЕГО ПРИМЕНЕНИЕ
В МЕДИЦИНЕ**

За 60 лет, которые прошли со времени открытия рентгеновых лучей и явления радиоактивности, научная рентгенорадиология проделала большой путь. Все виды ионизирующего излучения в настоящее время находят себе самое широкое применение в различных разделах медицины.

За последние годы значительно усилилась техническая база рентгенорадиологии, созданы мощные рентгенодиагностические, рентгенотерапевтические аппараты, телегаммаустановки и т. д. Увеличилось количество радиоактивных изотопов, применяемых в медицине. Проникающее излучение используется не только в целях диагностики и лучевого лечения, но и для изучения сложных физиологических процессов, для изучения функций различных органов и систем как в норме, так и в патологии.

В проблеме «Ионизирующее излучение и его применение в медицине» предусматривается экспериментальная разработка вопросов биологического действия всех видов проникающего излучения на живой организм в целом, на отдельные его органы и системы, а также на их функции. Широко ставится изучение лучевой болезни.

Предусмотрено изучение вопросов организации рентгенорадиологической службы в РСФСР.

Кроме того, ставится задача изучения различных методов и средств, предотвращающих или уменьшающих действие ионизирующего излучения и активизирующих защитные силы организма.

Намечается дальнейшее изучение применения проникающего излучения (рентгеновых лучей, лучей радия и радиоактивных веществ) с целью диагностики и терапии различных заболеваний.

В связи с тем, что развитие рентгенодиагностики тесно связано с состоянием технической базы, неотложной задачей является разработка новых конструкций аппаратов и приспособлений, что будет способствовать изысканию новых, более совершенных методов исследования и лечения; этот раздел научно-исследовательской работы также находит свое отражение в указанной проблеме.

1. Вопросы специфичности и неспецифичности действия различных видов ионизирующего излучения (экспериментальные исследования)

Данная частная проблема посвящена клинико-рентгенологическим наблюдениям и патолого-анатомическим исследованиям при применении летальных и сублетальных доз ионизирующего излучения в эксперименте. Кроме того, проблема ставит своей задачей изучение биологических активаторов, как факторов, способствующих эффективности профилактических и лечебных мероприятий при применении ионизирующего излучения. В проблему включены также вопросы борьбы с общей и местной реакцией на облучение как в эксперименте, так и в клинике.

Исполнители: Московский государственный научно-исследовательский институт рентгенологии и радиологии им. В. М. Молотова, 1 и 2 Московские медицинские и Московский медицинский стоматологический институты.

Рекомендуемые темы:

а) Изменения со стороны органа зрения при действии ионизирующего излучения.

Исполнители: I-й Московский медицинский институт, Московский институт им. Гельмгольца.

б) Влияние излучения на течение беременности и развитие плода.

Исполнители: I-й Московский медицинский институт, Институт рентгенологии и радиологии им. Молотова.

в) Изучение влияния ионизирующего излучения на консервированную кровь и кровозаменители.

Исполнители: Ленинградский институт переливания крови.

г) Влияние ионизирующего излучения различной интенсивности на состояние сенсибилизации и течение шока.

Исполнитель: I-й Московский медицинский институт.

д) Влияние ионизирующих излучений на проницаемость сосудов и некоторые воздействия, направленные на ее восстановление.

Исполнители: Ленинградский институт переливания крови, Институт рентгенологии и радиологии им. В. М. Молотова.

2. Прямое и косвенное действие различных видов ионизирующего излучения (экспериментальные и клинические исследования)

До настоящего времени как у нас в Союзе, так и за рубежом еще недостаточно изучены некоторые вопросы биологического действия ионизирующего излучения, как, например, прямое и косвенное действие ионизирующего излучения.

Исполнители: Московский научно-исследовательский институт рентгенологии и радиологии им. Молотова. Ленинградский институт переливания крови, институт скорой помощи им. Склифосовского.

3. Клиника и лечение лучевой болезни

Учитывая широкое применение проникающего излучения в различных отраслях промышленности и медицине, особое значение приобретает изучение изменений различных органов и систем под влиянием ионизирующего излучения. Кроме того, необходимо изучить течение различных патологических процессов в условиях лучевой болезни.

Рекомендуемые темы:

а) Течение некоторых патологических процессов в условиях лучевой болезни, (при травматическом повреждении костно-суставного аппарата, клиническое течение ранений органов брюшной и грудной полостей и т. д.).

Исполнители: I-й Московский и Красноярский мединституты.

б) Изучение функции кроветворного аппарата с помощью введения радиоактивных изотопов при лучевой болезни (например, включение радиоактивного железа в эритроциты крыс при лучевой болезни).

Исполнитель: Ленинградский институт переливания крови.

в) Характеристика изменений органов кроветворения и некоторых свойств крови при лечении лучевой болезни с применением кровозаменителей.

Исполнитель: I-й Московский мединститут.

г) Кровоточивость и попытки ее лечения при лучевой болезни.

Исполнитель: Ленинградский институт переливания крови.

д) Применение некоторых веществ при первичной обработке ран, загрязненных радиоактивными изотопами.

Исполнитель: 1-й Московский мединститут.

е) Изучение процессов обмена при лучевой болезни.

Исполнители: 1-й Московский мединститут, 2-й Московский мединститут, институт рентгенологии и радиологии им. В. М. Молотова.

ж) Первичная хирургическая обработка ран, сочетанных с лучевой болезнью.

Исполнители: Институт рентгенологии и радиологии им. В. М. Молотова, институт им. Склифосовского.

з) Методы ускорения регенерации костной ткани при переломах костей в условиях лучевой болезни.

Исполнители: Ленинградский институт травматологии и ортопедии.

4. Разработка методов комбинированного лечения злокачественных опухолей легких, пищевода, прямой кишки, костей и других локализаций

Проблема лечения рака пищевода до настоящего времени остается еще не разрешенной. Сочетание ротационного метода рентгенотерапии и внутрипищевых аппликаций радиоактивных изотопов может дать благоприятные результаты. Нуждаются во внимательном дальнейшем изучении и методы рентгенорadiотерапии опухолей легких, прямой кишки, костей и других локализаций.

Исполнители: Государственный научно-исследовательский онкологический институт им. Герцена и государственный научно-исследовательский институт рентгенологии и радиологии им. Молотова.

5. Применение различных методов рентгенологического (в частности, томографического) исследования в клинике

Проблема предусматривает разработку вопросов рентгенодиагностики различных заболеваний в направлении усовершенствования новых методов рентгенологического исследования.

Томографическое исследование до настоящего времени мало внедрено в практическую работу. Между тем, оно значительно улучшает диагностику заболеваний органов грудной клетки, костно-суставного аппарата и других органов и нуждается в дальнейшем усовершенствовании.

Исполнители: Государственный научно-исследовательский институт рентгенологии и радиологии им. В. М. Молотова, Ленинградский ГИДУВ.

6. Разработка методов флюорографии для исследования различных органов и систем, в частности — рентгенологическое изучение профессиональных заболеваний

Флюорографическое исследование является основным методом выявления силикоза и других профессиональных поражений. Кроме того, флюорографический метод должен получить оценку его значимости при выявлении заболеваний желудочно-кишечного тракта.

Исполнители: Московский санитарный институт им. Эрисмана.

7. Рентгенологическое изучение патологии детского возраста

Должны быть разработаны вопросы организации рентгенологического обслуживания детского населения, вопросы кардиологической рентгенологии детского возраста, связанные с распространением ревматизма, и методы применения лучистой энергии для диагностики и лечения заболеваний детского возраста.

Исполнитель: Московский научно-исследовательский педиатрический институт.

8. Контрастные методы исследования сердечно-сосудистой системы и их клиническое применение

Проблема посвящена новой методике и технике в рентгено-радиологии. Ангиокардиография должна быть использована не только для исследования самой сердечно-сосудистой системы, но и для изучения сосудистой системы малого круга кровообращения, что может облегчить выявление доброкачественных и злокачественных заболеваний легких. Вазография может быть применена для изучения некоторых патологических процессов костей.

Исполнители: Государственный институт рентгенологии и радиологии им. В. М. Молотова, 2-й Московский медицинский институт.

9. Контрастные методы исследования различных органов и систем при помощи введения газа

Опыт брюшинного введения газа с диагностической целью показал, что этот метод значительно улучшает рентгенодиагностику заболеваний почек, надпочечников, печени, жел-

чного пузыря и других органов брюшной полости. Кроме того, метод облегчает рентгенологическое выявление внутригрудных опухолей.

Необходима дальнейшая углубленная разработка этого метода с целью расширения круга показаний к его применению.

Исполнители: Казанский ГИДУВ, Рязанский медицинский институт, государственный научно-исследовательский институт рентгенологии и радиологии им. В. М. Молотова.

10. Разработка функциональных методов исследования с применением рентгеновского излучения и радиоактивных изотопов

Морфологические исследования в рентгенологии получили широкое распространение. Наряду с этим, рентгенологические функциональные методы еще не нашли широкого применения в научно-исследовательской и практической работе. Рентгенокимография, полиграммы, серийные снимки и другие подобные методы должны шире применяться в работе научно-исследовательских и медицинских институтов.

Исполнители: Ростовский институт рентгенологии и радиологии, Ленинградский ГИДУВ, 1 и 2 Московские медицинские институты.

11. Электронное усиление рентгеновского изображения

Для решения поставленной задачи нужна конструкция вакуумного прибора, с помощью которого можно резко усилить яркость изображения на рентгеновском экране. Применение этого прибора позволит вести просвечивание в слабо затемненном помещении или в затемненном помещении, но с настолько уменьшенным напряжением в рентгеновской трубке, что вредность от облучения практически устраняется.

12. Применение бетатрона в медицине

Исполнители: Государственный научно-исследовательский институт рентгенологии и радиологии им. В. М. Молотова.

Рентгеновское излучение, генерируемое бетатроном с энергиями в несколько миллионов электрон-вольт, отличается своеобразием распределения дозы в облучаемой среде. Максимум дозы наблюдается не на поверхности, а в глубине тела: чем больше энергия, тем глубже расположен максимум дозы. Изучение действия бетатронов на живой организм может привести к разработке новых методов терапии.

Исполнители: Томский и Казанский медицинские институты.

13. Разработка аппаратуры для использования радиоактивных изотопов с целью радиологии

Серьезным затруднением при организации рентгенодиагностики является необходимость в подводке тока от достаточно мощной электрической сети. Эти затруднения особенно сказываются при организации рентгеновской службы на селe и при организации передвижной рентгеновской службы. Создаваемое радиоактивными изотопами излучение принципиально может быть использовано для целей диагностики.

Исполнитель: Государственный научно-исследовательский институт рентгенологии и радиологии им. В. М. Молотова.

14. Изыскание и разработка методов применения новых контрастных веществ

В рентгенологической практике до настоящего времени применяется ограниченное количество контрастных веществ. Требуется расширить число контрастных веществ для исследования сердечно-сосудистой системы, желчного пузыря и протоков, бронхов и других полостных органов.

Исполнители: Государственный научно-исследовательский институт рентгенологии и радиологии им. В. М. Молотова. Научно-исследовательский химико-фармацевтический институт.

15. Разработка новых типов дозиметров с применением кристаллов

Синтез сульфидных монокристаллов изучен еще весьма неполно, и отечественный опыт в этом вопросе недостаточен. Результаты работы должны выразиться в создании кристаллов для соответствующих фотоэлектрических исследований.

Исполнители: Государственный научно-исследовательский институт рентгенологии и радиологии им. В. М. Молотова совместно с институтом биофизики Академии наук.

16. Неотложная рентгеновская помощь и ее организационные формы

За последние годы все более возрастает потребность в организации неотложной рентгеновской помощи. В настоящее время в большинстве лечебных учреждений такая помощь не организована или нуждается в реорганизации. Предусматривается разработка плана организации неотложной рентгеновской помощи.

Исполнители: Ленинградский и Сталинский ГИДУВ, Ленинградский санитарно-гигиенический мединститут.

17. Передвижная рентгенофлюорографическая служба и ее организационные формы

В крупных городах флюорографическая служба поставлена в настоящее время должным образом; наряду с этим, на периферии требуется реорганизация и расширение флюорографической службы с учетом специфики отдаленных районов, Крайнего Севера, целинных земель и т. д.

Исполнители: Государственный научно-исследовательский институт рентгенологии и радиологии им. В. М. Молотова с привлечением главных рентгенологов Алтайского и Тюменского краев.

18. Организация дозиметрической службы рентгенорадиологической станции обл(край) здраводела

По материалам работы областных и краевых рентгеновских станций необходимо дать характеристику состояния дозиметрической службы с точки зрения оснащения рентгеновской сети дозиметрическим оборудованием, подготовки кадров по дозиметрии и т. д. На основании изучения указанных вопросов будут разработаны методические указания по организации дозиметрической службы с учетом роста рентгенорадиологической сети и повышения требований по обеспечению условий охраны труда персонала.

Исполнители: Государственный научно-исследовательский институт рентгенологии и радиологии им. В. М. Молотова, Ростовский рентгенорадиологический институт.

ПРОБЛЕМА № 10

ПРОФИЛАКТИКА И ЛЕЧЕНИЕ АНГИНЫ

Ангина и ее осложнения занимают одно из первых мест среди острых инфекционных заболеваний. Это требует от медицинских работников разработки эффективных лечебно-профилактических мероприятий по борьбе с ангинами и их осложнениями.

Этиология, патогенез, эпидемиология, методы лечения и профилактика ангины и хронического тонзиллита, а также метатонзиллярных осложнений, остаются до настоящего времени еще не разрешенными. В значительной степени последнее обстоятельство объясняется тем, что в изучении проблемы ангины до последнего времени не участвовали инфекционисты, педиатры, терапевты, эпидемиологи и микробиологи.

Основное внимание должно быть обращено на вопросы эпидемиологии и профилактики ангины, уточнение взаимосвязи между ангиной и ревматизмом и, наконец, разработку новых эффективных методов лечения и профилактики ангины и ее осложнений.

1. Этиология и патогенез ангины и хронического тонзиллита

При разработке вопросов, связанных с данной частной проблемой, основное внимание должно быть обращено на следующее: тщательное изучение, с использованием всех современных бактериологических и иммунологических методов, биологических особенностей стрептококка и других микроорганизмов, выделяемых из миндалин больных ангиной и хроническим тонзиллитом, с целью выяснения значения их взаимодействия в возникновении различных тонзиллярных заболеваний.

Необходимо также изучить местные и общие иммунологические реакции макроорганизма в ответ на воздействие патогенной микрофлоры, а также различные общие физиологиче-

ские и биохимические изменения, наступающие в процессе возникновения и течения тонзиллярных заболеваний.

Следует уяснить роль аллергии и различных внешних неспецифических факторов (сезонно-метеорологических, бытовых и производственных) в возникновении ангины и хронического тонзиллита. Нужно продолжить работу по созданию экспериментальной модели ангины.

В результате изучения указанных вопросов будет уточнено значение взаимодействия различных специфических и неспецифических факторов в возникновении и развитии ангины и хронического тонзиллита, что даст возможность избрать наиболее рациональное направление в разработке эффективных методов профилактики и терапии тонзиллярных заболеваний.

Исполнители: Ленинградский им. Пастера и Томский ИЭМГ, Московский и Ленинградский институты уха, горла и носа, Свердловский, Томский, Казанский, Новосибирский, Курский, Сталинградский мединституты.

2. Эпидемиология и профилактика ангины

Должны быть изучены вопросы эпидемиологии ангины и разработаны эффективные методы ее профилактики. При изучении эпидемиологии ангины должно быть обращено особое внимание на взаимосвязи, существующие между заболеваемостью ангиной, скарлатиной и острыми катаррами верхних дыхательных путей, с учетом возрастного, сезонного, климатического и других факторов, определяющих динамику эпидемических вспышек указанных заболеваний.

Разработка методов профилактики ангины должна осуществляться путем выяснения эффективности действия специфических препаратов (вакцин и сывороток) в условиях широких опытов с последующим внедрением их в практику, а также путем проведения общих санитарно-гигиенических мероприятий и организации диспансеризации населения.

В результате этих работ должна быть уточнена методика противоэпидемических и санитарно-гигиенических мероприятий по борьбе с ангиной и оформлены соответствующие инструктивные указания.

Исполнители: Московский институт уха, горла и носа, 2-й Московский, Свердловский, Новосибирский и Красноярский мединституты, Томский и Омский ИЭМГ.

3. Разработка новых методов лечения ангины и хронического тонзиллита

Имеется в виду проведение исследований, посвященных изысканию новых, наиболее эффективных методов лечения тонзиллярных заболеваний путем применения новых антибиотиков, специфических сывороток, десенсибилизирующих средств, а также разработке рациональных хирургических и физических методов лечения, с использованием современных методов научного контроля.

Исполнители: Московский и Ленинградский институты уха, горла и носа; Казанский, Свердловский, Томский, Иркутский, Ижевский, Архангельский ИЭМГ; ГИФ.

4. Метатонзиллярные заболевания, их этиология, патогенез и методы профилактики

Целью исследований является выяснение патогенетической роли ангины в возникновении поражений различных органов и систем, а также разработка методов предотвращения осложнений ангины и хронического тонзиллита. Наибольшее внимание должно быть уделено ревматическим заболеваниям, как наиболее социально значимым.

Исполнители: Московский и Ленинградский институты уха, горла и носа, Московский научно-исследовательский педиатрический институт, 2 ММИ, Ленинградский педиатрический, Новосибирский и Свердловский мединституты.

ПРОБЛЕМА № 11

ПРОФИЛАКТИКА И ЛЕЧЕНИЕ РЕВМАТИЗМА

Многие основные вопросы проблемы ревматизма остаются до настоящего времени неразрешенными. Необходимо дальнейшее комплексное и углубленное изучение вопросов этиологии, патогенеза и эпидемиологии ревматизма, особенностей его клинического течения и причин рецидивов, с обращением особого внимания на профилактику, раннюю диагностику и изыскание эффективных методов лечения. Должны быть продолжены исследования в целях создания биологической модели ревматизма на животных, а также клинико-экспериментальные наблюдения с использованием как физиологических, так и других методов исследования (биохимических, иммунологических и других). Следует продолжить изучение клинических проявлений самых ранних форм ревматизма и сравнительной эффективности различных методов его лечения, а также разработать новые методы лечения и профилактики.

Подлежит дальнейшей разработке вопрос о взаимоотношениях, с одной стороны, между ревматизмом и затяжным септическим эндокардитом и, с другой стороны, ангиной, скарлатиной и хроническим тонзиллитом.

1. Этиология и патогенез ревматизма

Проблема этиологии и патогенеза ревматизма остается важнейшей. Существующие точки зрения на природу ревматизма не получили до настоящего времени окончательного обоснования. Важнейшими из этих точек зрения являются две: первая — утверждающая, что основным возбудителем ревматизма является стрептококк, вторая — признающая, что ревматизм есть вирусная инфекция, вызываемая еще не открытым специфическим вирусом, который, в ряде случаев, может сочетаться с предшествующей или последующей стрептококковой или какой-либо другой инфекцией. Однако, обе точки зрения

не располагают абсолютно убедительными данными, хотя первая из них аргументирована многочисленными исследованиями.

Необходимо проведение комплексных исследований с участием клиницистов, микробиологов, вирусологов, иммунологов, биохимиков и физиологов с целью решения вопроса о возбудителе ревматизма вирусологическими, микробиологическими, иммунобиологическими и другими современными методами, с одновременной разработкой модели экспериментального ревматизма на животных, а также углубленным изучением обмена веществ и регулирующих функций нервной, эндокринной системы и соединительной ткани при ревматизме.

Исполнители: Московский институт уха, горла и носа, Ленинградский, Московский и Горьковский педиатрические институты, 2-й Московский, Новосибирский, Смоленский, Рязанский, Хабаровский и Курский медицинские институты.

2. Эпидемиология и профилактика ревматизма

В области эпидемиологии ревматизма до настоящего времени полноценных исследований в литературе нет. Ревматизм обычно рассматривали как осложнение после ангины или скарлатины, а также после перенесения гриппа, кори и других заболеваний. Если ревматизм в значительной степени связан со стрептококковой инфекцией (ангина, скарлатина) и является ее осложнением, тогда эпидемиология ревматизма должна быть изучена в тесной связи с анализом эпидемиологии вспышек острых стрептококковых инфекций, в результате которых случаи ревматизма должны наблюдаться с большей или меньшей закономерной частотой.

Очень важно выявить природу аллергии при ревматизме и уточнить ее идентичность или различия с аллергией при хроническом тонзиллите. Для выяснения способствующих возникновению ревматизма условий должны быть учтены сезонно-метеорологические, географические, бытовые и другие факторы, которые могут влиять по типу парааллергии на подготовленную уже почву в аллергизированном организме.

Следует также изучить динамику заболеваемости ревматизмом в периоды эпидемической гриппозной волны и осенне-зимнего подъема острых катарров.

С точки зрения вирусной природы ревматизма, необходимо выявить подъемы заболеваний ревматизмом, независимые от подъема стрептококковых инфекций, а также гриппа и острых катарров.

В последнем случае приобретает особое значение подробное изучение случаев очаговых заболеваний детей ревматизмом в семьях, домах, школах и детсадах.

Изучение эпидемиологии ревматизма даст основные опорные пункты для разработки эффективных методов профилактики этого заболевания.

Исполнители: Ленинградский институт им. Пастера, Томский и Омский ИЭМГ, Московский педиатрический институт и Молотовский мединститут.

3. Клиника, диагностика и терапия ревматизма у детей и взрослых

Имеющиеся исследования касаются, главным образом, ревматизма в острой стадии и обострений ревматического процесса у детей и взрослых. Мало изучена диагностика и клиника ревматизма вне приступа, в латентной стадии.

Необходимо дальнейшее изучение функциональных нарушений в доприступном и латентном периодах ревматизма у детей и взрослых, выяснение особенностей течения ревматизма в комбинации с другими заболеваниями (туберкулезом, септическим эндокардитом), изучение и уточнение показаний для хирургического вмешательства при пороках сердца ревматической этиологии, изучение и изыскание новых методов лечения ревматизма у детей и взрослых, изучение эффективности этапного лечения, а также изучение вопроса о дифференциации труда детей ревматиков в связи с политехнизацией школы.

Исполнители: Московский и Ленинградский педиатрические институты, 1-й и 2-й Московские медицинские институты, Ленинградский санитарно-гигиенический институт, ГИФ, МОНИКИ, Томский, Смоленский, Саратовский, Воронежский мединституты.

4. Этиология, патогенез, клиника и лечение заболеваний суставов неревматической этиологии

В последние годы уделялось мало внимания изучению инфекционных артритов неопределенной этиологии. Зарубежные данные показывают благотворное влияние терапии кортизоном и адренокортикотропным гормоном у больных различными инфекционными артритами.

Необходимо дальнейшее изучение вопросов этиологии и патогенеза этих заболеваний у взрослых и детей, а также изыскание новых методов их лечения.

Исполнители: ГИФ, МОНИКИ, 2-й Московский, 1-й Ленинградский, Томский, Ивановский, Астраханский мединституты, Горьковский педиатрический институт.

ПРОБЛЕМА № 12

**ПРОФИЛАКТИКА И ЛЕЧЕНИЕ ВАЖНЕЙШИХ
ВНУТРЕННИХ ЗАБОЛЕВАНИЙ**

Успехи советского здравоохранения в деле борьбы с острыми инфекционными заболеваниями привели к значительному уменьшению их удельного веса в летальности и общей заболеваемости населения. В то же время не наблюдается заметного снижения заболеваемости и летальности от хронических болезней внутренних органов. Заболеваемость, инвалидность и летальность от заболеваний сердечно-сосудистой системы имеют склонность к увеличению.

Профилактика и лечение этих заболеваний требуют глубокого изучения условий их возникновения, распространения и течения.

В деле изучения механизма развития заболеваний сердечно-сосудистой системы советская наука имеет значительные достижения. Меньшие успехи достигнуты в области профилактики и лечения.

Должно быть обращено особое внимание на изучение методов профилактики и лечения внутренних болезней и, в первую очередь, заболеваний сердечно-сосудистой системы.

1. Гипертоническая болезнь

Существенно выяснить степень распространения гипертонической болезни среди взрослого городского и сельского населения нашей страны, работающего в различных условиях.

Учитывая, что гипертоническая болезнь часто сочетается с атеросклерозом, весьма важно при изучении клинической картины выяснить характер и степень воздействия обеих патологических процессов на состояние сердечно-сосудистой системы и организм в целом.

Особое внимание должно быть уделено лечению и профилактике гипертонической болезни.

В целях профилактики диспансерное наблюдение больных приобретает особое значение. Необходима выработка точной

методики диспансерного наблюдения и выяснение характера лечебных мероприятий, доступных в процессе диспансерного наблюдения за больными.

Успехи лечения гипертонической болезни явно недостаточны. Необходим дальнейший синтез и изучение действия ганглиоблокирующих веществ. Следует выработать комплекс физиотерапевтических процедур для каждой стадии гипертонической болезни, уточнить значение отдельных курортов при лечении различных стадий гипертонической болезни и разработать рациональную методику лечебной физкультуры. Важно выработать пищевые режимы при различных стадиях гипертонической болезни и в различных климатических условиях с учетом конституционных особенностей больных.

Необходимо продолжить дальнейшее изучение вопросов трудоспособности и трудового устройства больных гипертонической болезнью.

Исполнители: 1-й и 2-й Московские, 1-й Ленинградский, Горьковский, Ярославский, Казанский, Свердловский, Ростовский, Саратовский, Куйбышевский мединституты, Казанский ГИДУВ, ГИФ.

2. Коронаросклероз с явлениями коронарной недостаточности (грудная жаба и инфаркт миокарда)

При изучении клиники заболеваний, сопровождающихся коронарной недостаточностью, подлежат изучению следующие вопросы: а) характер болевого синдрома, б) характер и степень нарушения липоидного обмена, в) продромальный период инфаркта миокарда, г) атипичные формы инфаркта миокарда.

В целях профилактики необходима выработка точной методики диспансерного наблюдения больных с хронической коронарной недостаточностью и выявление характера лечебных мероприятий, доступных в процессе диспансерного наблюдения за этими больными.

Необходимы дальнейшие изыскания эффективных лекарственных веществ для лечения коронарной недостаточности и ее осложнений.

Требуется дальнейшее изучение воздействия лечебной физкультуры, методов физиотерапевтического лечения и уточнение показаний и противопоказаний к курортному лечению на различных курортах нашей страны для такого рода больных.

Требуется детальное изучение вопросов о трудоспособности больных с коронарной недостаточностью, длительности их рабочего дня и трудовом устройстве.

Исполнители: 1-й и 2-й Московские, 1-й Ленинградский, Воронежский, Ростовский, Свердловский, Саратовский,

Новосибирский, Казанский, Ленинградский педиатрический мединституты.

3. Лечение нарушенного кровообращения

Требуется дальнейшее изыскание лекарственных веществ, содействующих деятельности сердца, а также разработка показаний и противопоказаний к хирургическому лечению при болезнях сердца и сосудов.

Исполнители: 1-й и 2-й Московские, Воронежский, Сталинградский, Смоленский, Томский, Башкирский, Казанский, Кубанский, Астраханский и Архангельский мединституты.

4. Язвенная болезнь

Необходимо создание классификации клинических форм язвенной болезни. Весьма существенно изучение факторов внешней и внутренней среды, содействующих возникновению язвенной болезни. Должна быть выработана методика диспансерного наблюдения при язвенной болезни.

Учитывая значение нарушений деятельности центральной нервной системы в этиологии и патогенезе язвенной болезни, необходима выработка методов лекарственной терапии, оказывающей влияние на различные отделы центральной нервной системы. Наряду с этим, необходима дальнейшая разработка методов лекарственного, физиотерапевтического и диететического лечения, оказывающих непосредственное воздействие на пораженный орган. Необходимо дальнейшее изучение характера и степени воздействия лечебных факторов на больных язвенной болезнью.

Исполнители: 1-й Ленинградский, 1-й Московский, Куйбышевский, Горьковский, Воронежский, Казанский, Астраханский, Ростовский, Саратовский, Архангельский мединституты.

5. Нетуберкулезные заболевания легких

Изучение проблемы хронических неспецифических заболеваний легких должно вестись в трех направлениях: 1) в направлении изучения принципов и методов профилактики и лечения, 2) в отношении этиологии и патогенеза заболеваний с учетом влияния условий внешней среды (профессиональных факторов) и 3) изучение степени нарушения дыхательной функции у больных. Роль инфекционно-токсических воздействий в возникновении нетуберкулезных заболеваний легких хотя и известна, но изучена до настоящего времени недостаточно. Дальнейшей задачей должно явиться уточнение роли

инфекционно-токсических воздействий в патогенезе нетуберкулезных заболеваний легких, в частности, профессиональной этиологии.

Необходима дифференциация клинической картины различных нетуберкулезных заболеваний легких в зависимости от формы и стадии заболеваний с учетом функций аппарата внешнего дыхания.

Мало изучены эти вопросы применительно к условиям Крайнего Севера, где нетуберкулезные болезни легких дают значительный процент заболеваемости.

Особое внимание должно быть уделено профилактике и комплексной терапии с использованием физиотерапии, климатотерапии, лечебной физкультуры и т. д.; необходимо стремиться к разработке дифференцированных методов терапии. Должны быть разработаны точные показания к хирургическому лечению.

Исполнители: 1-й Ленинградский, Горьковский, Ивановский, Томский, Омский, Горьковский, Благовещенский, Ивановский мединституты, МОНИКИ.

Проблема № 13

**ПРОФИЛАКТИКА И ЛЕЧЕНИЕ НЕРВНО-ПСИХИЧЕСКИХ
ЗАБОЛЕВАНИЙ**

1. Сосудистая патология головного мозга

Сосудистые заболевания головного мозга являются одной из наиболее часто встречающихся форм заболеваний нервной системы.

Изучение данной проблемы должно проводиться как клиническими методами, так и путем широкого применения различных физиологических и биохимических методов, большое значение должна получить ангиография, как метод прижизненного исследования сосудов; следует использовать методику одновременной регистрации кровяного давления, электрокардиограммы, пульса и дыхания, электроэнцефалографические исследования, изучение свойств крови, определение скорости кровотока радиоизотопным методом и т. д.

Предполагается изучение следующих вопросов:

1. Клиника, патогенез, лечение и профилактика мозгового инсульта. Заслуживают изучения также и формы, в настоящее время обычно неправильно диагностируемые — тромбангииты, узелковой периартериит и их роль в патогенезе инсульта.

2. Восстановление нарушенных после мозгового инсульта функций.

3. Клинические синдромы при сосудистых поражениях головного мозга. В настоящее время из синдромов поражения мозговых сосудов относительно менее изучены синдромы закупорки передней мозговой артерии и передней хориоидной артерии. Мало разработана диагностика венозных поражений.

4. Патоморфология нарушений мозгового кровообращения. Исследования должны быть направлены как на выяснение состояния непосредственно сосудистой системы, так и на определение состояния вазорегулирующих центров, расположенных на различных уровнях нервной системы. Особое внимание должно быть уделено изучению ангиоархитектоники.

5. Статистика различных форм сосудистых заболеваний нервной системы.

Исполнители: Психоневрологический институт им. Бехтерева, Ленинградский сан. гиг., 2-й Московский, Горьковский, Иркутский, Куйбышевский мединституты.

2. Инфекционные заболевания нервной системы

Изучение нейроинфекционных заболеваний представляется весьма важным, так как по частоте распространения они занимают одно из первых мест среди других заболеваний нервной системы.

Наибольшего внимания заслуживают следующие вопросы этой проблемы:

1. Острый полиомиелит.

Актуальность проблемы подчеркивается тем, что отсутствуют методы быстрой и ранней диагностики полиомиелита, не найдены достаточно надежные способы его лечения и эффективные меры специфической профилактики. Изучаться должны, прежде всего, следующие вопросы: а) ранняя диагностика паралитических и непаралитических форм полиомиелита; б) клиника и лечение тяжелых форм полиомиелита с дыхательными нарушениями; в) патогенез и патогистология; г) лечение и профилактика; д) параполиомиелитические заболевания.

2. Полисезонные энцефалиты и арахноэнцефалиты.

Заболевания эти мало дифференцированы как в отношении клиники, так и в отношении этиологии; имеются атипичные случаи известных вирусных нейроинфекций (например, энцефалита Экономо, полиомиелита, лимфоцитарного хориоменингита); тщательное вирусологическое исследование и уточнение клиники этих форм должно помочь провести их дифференциацию.

3. Сезонные трансмиссивные энцефалиты.

Несмотря на многочисленные исследования, проводимые на протяжении последних лет по изучению сезонных энцефалитов (клещевого и комариного), остается до сих пор еще ряд нерешенных вопросов: а) особенности течения заболевания (прогредиентные формы, формы с латентным началом заболевания и др.), б) клиника и диагностика атипичных форм (формы, протекающие с синдромом бокового амиотрофического склероза и кожевниковской эпилепсии и др.), в) методы, специфического лечения (см. также стр. 56).

4. Ревматические поражения нервной системы.

В настоящее время накапливается все больше данных о довольно частом страдании центральной нервной системы при

ревматизме: помимо малой хореи, связь которой с ревматической инфекцией твердо установлена, существуют клинические формы, протекающие со своеобразными гиперкинезами, психическими и психосензорными нарушениями, менингеальные формы и т. д. Уточнение клиники этих мало изученных форм имеет существенное значение (см. также стр. 76).

Исполнители: Ленинградский сан. гиг., Северо-Осетинский, Томский, Хабаровский, Архангельский, Воронежский, Ижевский, Иркутский, Кубанский, Куйбышевский, Молотовский, Новосибирский, Омский, Свердловский, Томский, Хабаровский мединституты.

3. Заболевания периферической нервной системы

Заболевания периферической нервной системы, особенно ее пояснично-крестцового отдела, занимают среди других нервных болезней первое место по частоте распространения и по количеству дней нетрудоспособности.

Изучению подлежат невриты, невралгии, наиболее часто встречающихся локализаций, а также вопросы их этиологии, дистрофические поражения позвоночника и его связочного аппарата, инфекция вирусная и вторичная, травмы и др. Существенным является также изучение множественных невритов; лечение и профилактика вторичных полиневритов; уточнение клиники, этиологии и методов лечения первичных инфекционных полирадикулоневритов.

Особое значение при изучении всех форм поражения периферической нервной системы имеет разработка вопросов лечения, направленного в первую очередь на причину заболевания, а также лечения физическими методами.

Исполнители: Архангельский, Ивановский, Иркутский, Кубанский, Ленинградский санитарно-гигиенический, Новосибирский и Сталинский мединституты.

4. Неврозы

Условия труда и быта, существующие в нашей стране, создают предпосылки для полной ликвидации неврозов вообще и для сведения их к минимуму уже в ближайшее время.

Число заболеваний неврозами в СССР непрерывно уменьшается. Тем не менее в психоневрологических стационарах и особенно диспансерах они занимают еще довольно значительное место.

Рекомендуется разработка следующих основных вопросов:

- 1) Дальнейшее экспериментальное изучение патофизиологии неврозов на животных.
- 2) Изучение патофизиологических основ неврозов человека.
- 3) Классификация неврозов и унификация терминологии (отсутствие общепринятой классификации и терминологии приводит к тому, что нет возможности сравнивать статистические данные, представляемые различными учреждениями).
- 4) Этиология и профилактика неврозов.

Этиологическим моментом, вызывающим невроз, являются острые или хронические психические травмы. Однако, патогенетическое действие психических травм в значительной мере определяется свойствами той «почвы», на которую они падают. В этом направлении открываются широкие возможности для предотвращения как первичного, так и повторных заболеваний неврозами.

- 5) Ранняя диагностика неврозов. Дифференциальная диагностика неврозов от неврозоподобных состояний.
- 6) Разработка патогенетических обоснований терапии неврозов.

Предметом изучения должны быть терапия сном, гипноз и другие виды психотерапии, фармакотерапия, основанная на знании влияния различных медикаментов на основные нервные процессы, физиотерапия, трудовая терапия.

Исполнители: Психоневрологический институт им. Бехтерева, Горьковский, 2-й Московский, Челябинский и Ставропольский мединституты.

5. Шизофрения

Проблема шизофрении является самой актуальной для современной психиатрии. Эта актуальность определяется распространенностью данного заболевания.

Проблема шизофрении недостаточно освещена. Неясен вопрос о границах этого заболевания. Ряд авторов утверждает, что в рамки шизофрении включаются заболевания, симптоматически более или менее сходные, но различные по своей природе. Проблема этиологии шизофрении продолжает оставаться неясной: «Активные» методы терапии часто применяются шаблонно, показания к ним недостаточно разработаны и сущность их не освещена со стороны механизма их действия.

Целесообразно изучение следующих вопросов этой проблемы:

1. Этиология. Роль наследственных и приобретенных факторов в происхождении шизофрении.

Успехи мичуринской биологии заставили полностью отказаться от старых взглядов на роль наследственности при шизофрении, однако, этот вопрос остается еще недостаточно разработанным.

2. Границы шизофрении в собственном смысле слова и отношение шизофрении к шизофреноподобным формам (инфекционного, в частности, вирусного и иного происхождения).

3. Соматические изменения при шизофрении, в особенности нарушения обмена веществ. В литературе имеются многочисленные данные о «соматических» изменениях при шизофрении, однако, эти данные еще не имеют глубокого физиологического обоснования. В соответствии со сказанным, основное внимание должно быть обращено на развитие физиологических исследований, в частности, на разработку новых методов изучения высшей нервной деятельности, на более широкое использование электроэнцефалографии и других электрофизиологических методик. Предметом всестороннего исследования должны быть и вопросы о нарушениях обмена веществ, эндокринных отклонениях, изменениях со стороны вегетативной регуляции. Специальное внимание следует уделить использованию изотопов при исследовании обмена веществ и эндокринных нарушений.

4. Терапия шизофрении. Показания и противопоказания к применению различных форм «активной» терапии; их патофизиологические основы. Сравнительная статистика эффективности и отдаленный катамнез. Роль трудовой терапии в лечении затяжных форм шизофрении.

Особое внимание должно быть обращено на выработку точных показаний и противопоказаний к терапии длительным сном и инсулиновой терапией. Большое место должны занять поиски новых рациональных, патофизиологически обоснованных методов лечения. Для этого необходимо развивать экспериментальную лабораторную работу, в частности, создание моделей изучаемого заболевания (экспериментальная кататония, изучение влияния длительного сна на организм животного и т. п.). Предметом исследования должны быть также и эмпирически найденные новые средства (аминазин и родственные ему препараты, гибернация и др). Особого внимания заслуживает вопрос о предотвращении рецидивов шизофрении.

Исполнители: Государственный институт психиатрии МЗ РСФСР, психоневрологический институт им. Бехтерева, Архангельский, Воронежский, Горьковский, Ивановский,

Ижевский, Иркутский, Куйбышевский, Молотовский, 2-й Московский, Ростовский, Саратовский, Сталинградский, Томский и Чкаловский мединституты.

6. Эпилепсия

Эпилепсия принадлежит к числу распространенных заболеваний; являются спорными границы между так называемой генуинной эпилепсией и эпилептиформными явлениями, развивающимися на почве перенесенных травм и инфекций, интоксикаций и проч. Особое место занимает вопрос о припадочных состояниях в детском возрасте.

Предложен ряд методов лечения, основывающихся на применении новых и различных комбинаций уже известных медикаментов. Отсутствует сравнительная оценка этих методов, не уточнены показания, а зачастую даже не разработаны теоретические основы их применения. Не изучены диететические методы лечения эпилепсии, особенно применимые в детском возрасте, когда следует избегать больших доз и длительного применения противосудорожных медикаментов.

Рекомендуется изучение следующих вопросов по разделу эпилепсии:

1. Этиология. Роль наследственности и приобретенных факторов в происхождении эпилепсии. Профилактика «симптоматических» форм.

2. Этиологическая классификация эпилептиформных припадков. Отношение эпилепсии к другим припадочным состояниям, в частности, в детском возрасте.

3. Специальные методы ранней и быстрой диагностики эпилепсии.

4. Патопфизиология эпилепсии. Электро-энцефалографические исследования при эпилепсии. Нарушения обмена веществ при эпилепсии. Патологическая анатомия эпилепсии.

5. Терапия эпилепсии. Сравнительная оценка различных методов лечения. Разработка диететических способов лечения, в частности, при эпилепсии в детском возрасте. Нейрохирургическое вмешательство при эпилепсии. Проблема излечимости эпилепсии. Вопросы профилактики обострений, рецидивов и неблагоприятного течения эпилепсии.

Исполнители: Психоневрологический институт им. Бехтерева, Московский государственный институт психиатрии, Казанский, Кубанский и Хабаровский мединституты.

7. Травмы нервной системы

Изучение травматических поражений нервной системы сохраняет свою актуальность, особенно в связи с проблемой лечения, трудоустройства, экспертизы и профилактики декомпенсации у инвалидов Отечественной войны. Изучаться должны следующие вопросы:

1. Уточнение диагностики нервнопсихических расстройств, в частности, у лиц, перенесших закрытую травму черепа. Взаимоотношение психической и неврологической симптоматики в этих случаях. Электроэнцефалографические данные. Изменения со стороны спинно-мозговой жидкости. Функциональная диагностика.

2. Патологические и патоморфологические основы нервно-психических нарушений при отдаленных последствиях травмы мозга.

3. Динамика отдаленных последствий травмы мозга, в частности, проблема трудоспособности на поздних этапах.

4. Влияние на клиническую картину и течение нервно-психических расстройств после травмы мозга присоединяющихся вредных факторов (инфекции, психогении, алкоголизма и проч.).

5. Профилактика травм нервной системы.

6. Терапия отдаленных последствий травмы центральной нервной системы (медикаментозная, физиотерапия). Роль трудового режима.

Исполнители: Московский государственный институт психиатрии, Красноярский и Курский мединституты.

8. Клиника и лечение опухолей головного мозга

Задачей исследования является дальнейшая разработка современных методов клинической и гистологической диагностики, а также методов исследования и лечения опухолевых заболеваний в зависимости от характера и локализации опухолевого процесса.

Исполнители: Психоневрологический институт им. Бехтерева, Ленинградский санитарно-гигиенический институт, Воронежский, Горьковский, Ростовский, Рязанский, Свердловский и Томский мединституты.

9. Организация психоневрологической помощи

Задачей исследования является разработка вопросов организации лечения, ухода за больными, типов режима в отделениях различного профиля, а также организационных форм профилактической и санитарно-просветительной работы психоневрологической помощи.

неврологических учреждений. В связи с задачами расширения внебольничной психопомощи, необходимо дальнейшее изучение методов амбулаторного обследования больных с целью своевременной диагностики и лечения в условиях невро-психиатрических диспансеров, в амбулаториях сельских районов и участковых больницах. Кроме того, необходима разработка вопросов правового положения психических больных и их трудоустройства.

Исполнители: Московский государственный институт психиатрии, психоневрологический институт им. Бехтерева, Горьковский, Кубанский и Ростовский мединституты.

Проблема № 14

ПРОФИЛАКТИКА И ЛЕЧЕНИЕ КОЖНЫХ И ВЕНЕРИЧЕСКИХ БОЛЕЗНЕЙ

Советские дермато-венерологи за последние годы имеют ряд достижений. На основе изучения эпидемиологии, патогенеза, ближайших и отдаленных результатов профилактики и лечения венерических и кожных болезней разработана и широко внедряется в жизнь система борьбы с указанными болезнями, разработаны новые схемы лечения венерических болезней, детально разработана диспансерная система работы практических учреждений.

В настоящее время на первое место по своей значимости выделяются кожные болезни, играющие большую роль в заболеваемости. Достаточно сказать, что среди всех групп болезней кожные болезни занимают третье—четвертое место по количеству обращений, давая в сумме 10% всей нетрудоспособности.

Отстают биохимическое изучение кожных процессов, гистологические и гистохимические исследования, изучение вирусной природы ряда заболеваний, разработка новых методов лечения, в частности — с применением антибиотиков и физиотерапии.

Перед дерматологами возникают и новые задачи. Явно не удовлетворяют имеющиеся методы лечения таких частных заболеваний, как псориаз, экзема, красная волчанка. Необходимо глубокое изучение причин смертельных исходов таких заболеваний, как пузырчатка и красная острая волчанка. Отсутствует система лечения косметических недостатков, а также профилактики экзематозных процессов, приводящих часть больных к полной нетрудоспособности. Возникают и отдельные новые, ранее не регистрировавшиеся и требующие углубленного изучения заболевания, как, например, генерализованные кандидомикозы, глубокие микозы типа кокцидиомикоза; растет число новых профессиональных раздражителей, что связано с ростом промышленности, особенно химической.

1. Кандидомикозы

Кандидомикозы и другие микозы, вызываемые дрожжеподобными грибами, требуют углубленного изучения. Выясняется большая частота сапрофитизма дрожжеподобных грибов, причем весьма недостаточно изучены условия, приводящие к возникновению заболевания. Установлено, что в результате лечения антибиотиками часто происходит усиленное размножение дрожжеподобных грибов, приводящее к развитию тяжелых кандидомикозов, могущих заканчиваться смертельным исходом. Необходимо изучить биологию дрожжеподобных грибов, их изменчивость, а также эпидемиологию данных заболеваний, клиническую картину, патогенез, профилактику и лечение.

Исполнитель: Ленинградский институт антибиотиков.

2. Лечение дерматомикозов

Более или менее разработаны методы лечения дерматомикозов волосистой части головы и острых поверхностных дерматомикозов гладкой кожи. Необходима разработка новых эффективных методов лечения онихомикозов, хронической трихофитии, безрентгеновского лечения микозов волосистой части головы, а также способов лечения глубоких микозов. Учитывая возможность разработки иммунобиологических методов лечения, необходимо дальнейшее изучение соответствующих препаратов и выпуск очищенных от посторонних примесей стандартных иммунобиологических препаратов (трихофитина, бластомицина и др.).

Исполнители: Свердловский кожно-венерологический институт, Астраханский, Казанский и Рязанский мединституты, Сталинский ГИДУВ.

3. Профилактика и лечение эпидермофитии

Проблема эпидермофитии имеет большое значение в связи с массовостью данного заболевания, поражающего местами широкие контингенты населения и вызывающего большие трудовые потери. Необходимо изучение эпидемиологии данного заболевания и его патогенеза, а также разработка новых методов профилактики и лечения.

Исполнители: Рязанский, Северо-Осетинский и Свердловский мединституты, Ленинградский санитарно-гигиенический институт.

4. Особенности дерматомикозов в сельских условиях

Выявляются значительные особенности дерматомикозов в сельских условиях: особые формы, связанные с заражением от животных, частота хронической трихофитии и т. д. Организация лечения в ряде случаев сильно затрудняется отдаленностью лечебных учреждений. Необходимо тщательное изучение всех особенностей эпидемиологии и клинической картины, а также разработка организационных форм борьбы с дерматомикозами на селе. Работа должна быть проведена в тесной связи с ветеринарными работниками как при изучении дерматомикозов, возникающих в сельских местностях, так и при разработке соответствующих профилактических мероприятий.

Исполнители: Башкирский, Горьковский и Свердловский кожно-венерологические институты. Архангельский, Астраханский, Дагестанский, Красноярский, Курский, Хабаровский мединституты, Сталинский ГИДУВ, Ленинградский институт антибиотиков.

5. Пиодермиты

Гнойничковые заболевания кожи и подкожной клетчатки являются важнейшей группой заболеваний, так как они дают большое количество трудопотерь. Поиски эффективных методов лечения намечаются в направлении получения новых антипиококковых антибиотиков и биологических препаратов.

Одновременно следует разрабатывать конкретные методы профилактики пиодермитов в условиях разного рода производств, особенно в торфяной, угольной, рыбной, нефтяной, машиностроительной и других видах промышленности, а также в сельском хозяйстве. Необходима тесная связь с инженерно-техническими работниками и изучение технологии, так как в профилактике пиодермитов серьезные результаты могут быть достигнуты прежде всего путем улучшения технологии, автоматизации и проведения соответствующих санитарно-гигиенических мероприятий.

Исполнители: Кожно-венерологические институты, Астраханский, Ивановский, Ленинградский сан. гиг., Красноярский, Куйбышевский, Саратовский, Сталинградский и Чкаловский мединституты.

6. Профессиональные дерматозы

Следует отметить значительное ослабление внимания к профессиональным дерматозам в последние годы. Между тем непрерывно развивающаяся промышленность, особенно химиче-

ская, создает новые раздражители, требующие изучения и разработки соответствующих профилактических мероприятий.

Исполнители: Все кожно-венерологические институты и соответствующие кафедры медвузов.

7. Экзематозные процессы

Экзема и экземоподобные дерматиты должны стать объектом глубокого изучения, так как до сих пор дерматологи уделяли этому вопросу слишком мало внимания. Между тем, среди общей заболеваемости кожными болезнями эти дерматиты составляют иногда до 12% и часто приводят к инвалидности в результате снижения выносливости кожи к экзогенным раздражителям. Учитывая, что в большинстве случаев развитию экзематозных реакций предшествует длительный период контакта с раздражителем, необходимо глубоко изучить предэкзематозные состояния и конкретизировать профилактические мероприятия для важнейших отраслей промышленности. Необходимо также разработать формы массовой и индивидуальной защиты, позволяющие избегать прямого контакта кожи с аллергенами.

Глубокому изучению подлежат также особенности организма больных с целью выявления условий внутренней среды, способствующих развитию экземы.

Исполнители: 1-й Ленинградский, 2-й Московский, Куйбышевский и Ярославский мединституты, Ленинградский ГИДУВ, Свердловский кожно-венерологический институт.

8. Роль центральной нервной системы в патогенезе и течении кожных заболеваний

Решающая роль нервной системы в развитии и течении кожных заболеваний в настоящее время не требует доказательств, однако сделанные до настоящего времени практические выводы весьма недостаточны. Методы исследования состояния нервной системы при кожных заболеваниях крайне сложны и не могут быть внедрены в практическую работу. Мало изучен патогенез невrogenных дерматозов. Совершенно недостаточно разработаны формы и методы профилактики и лечения кожных болезней, направленных на устранение нарушений функций нервной системы.

Необходимо дальнейшее развитие работ по изучению функций центральной нервной системы при кожных болезнях с последующей разработкой конкретных методов широкого применения полученных результатов в практике.

Исполнители: 1-й Ленинградский, 2-й Московский, Ивановский, Казанский, Кубанский, Молотовский, Омский, Ростовский и Сталинградский мединституты.

9. Этиология ряда важнейших дерматозов

Остается неизвестной этиология псориаза, пузырчатки, красной волчанки, красного плоского лишая и некоторых других заболеваний кожи. Незнание этиологии затрудняет развитие работ по профилактике и лечению указанных заболеваний. Имеются предположения о вирусной этиологии этих болезней, что делает необходимым включение в разработку вопросов об их этиологии вирусологами.

Исполнители: Саратовский и Свердловский медицинские институты.

10. Новые методы лечения кожных болезней

Необходимо сосредоточить внимание на изыскании новых эффективных средств и методов лечения заболеваний кожи. Необходимо также изучить наиболее целесообразные методы комплексного лечения больных дерматозами.

Исполнители: Все научно-исследовательские кожно-венерологические институты.

11. Радиоактивные вещества в дерматологии

Необходимо разработать методы применения радиоактивных препаратов с целью лечения различных кожных болезней. Помимо прямых повреждений кожи радиоактивными веществами, надо изучать комбинированные поражения: физические, химические, актинические повреждения при наличии лучевой болезни. Следует также изучить, как будут протекать при лучевой болезни другие дерматозы, например, обычные пиококковые процессы при наличии лейкопении, являющейся симптомом нарушения одной из важнейших функций защиты организма-фагоцитоза.

Исполнители: Горьковский кожно-венерологический институт, Саратовский мединститут.

12. Организация профилактики и лечения кожных болезней в сельских условиях

Необходимо изучить условия труда и быта сельского населения и разработать конкретные формы работы дермато-венерологических учреждений и участкового врача в области профилактики и лечения кожных болезней.

Исполнители: Все кожно-венерологические институты: Архангельский, Красноярский, Кубанский, Новосибирский, Омский, Ростовский, Рязанский, Ставропольский и Чкаловский мединституты.

13. Сифилис

В проблеме сифилиса остается нерешенным ряд важнейших вопросов. По мере уменьшения числа свежих форм сифилиса все большее значение приобретают поздние, трудно диагностируемые и упорные по отношению к обычным методам лечения. Значительные изменения всего организма и отдельных его органов, часто отмечаемые побочные явления снижают выносливость по отношению к сальварсану или тяжелым металлам.

Следует также разработать вопросы диагностики, клиники, профилактики и лечения поздних форм сифилиса: невросифилиса, висцеросифилиса, позднего врожденного и серорезистентного сифилиса. Необходимо подвести итоги обследования соматических больных с применением реакции Вассермана, улучшить методы исследования центральной нервной системы, изучить механизмы и значение неспецифических, диагностических реакций (Вассермана и других). Имеющиеся методы лечения также требуют дальнейшего улучшения и усовершенствования. В частности, необходимо разработать методы, пригодные для широкого внедрения в амбулаторную практику. Следует работать как над пенициллинотерапией и пиропенициллинотерапией, так и над новыми антибиотиками в комбинации с другими методами лечения.

Мало внимания уделялось вопросам профилактики и лечения сифилиса в условиях села и далекой периферии, где оказываются затруднительными некоторые обычные формы диспансерной и лечебной работы из-за местных условий, в частности, из-за разбросанности населения. Необходимо изучить результаты предшествующей работы и разработать конкретные новые формы и методы работы, приспособленные к местным условиям.

Исполнители: Все кожно-венерологические институты и Астраханский, Воронежский, Горьковский, Иркутский и Молотовский мединституты.

14. Гонорея

В проблеме гонореи остается ряд трудных вопросов, решение которых необходимо для дальнейшего снижения заболеваемости.

Следует разработать новые методы диагностики, профилактики и лечения гонорреи, особенно хронической. Необходимо усовершенствование как бактериологических, так и бактериоскопических методов исследования. Следует точнее определить критерии излеченности.

Вопросы научной организации профилактики и лечения гонорреи необходимо изучать в направлении разработки новых форм санпросветработы, усовершенствования работы в акушерских и гинекологических учреждениях, на смотровых пунктах, а также изыскания новых, более эффективных форм выявления источников инфекции.

Исполнители: Башкирский, Горьковский и Свердловский кожно-венерологические институты.

15. Лепра

Проблема лепры подлежит углубленному дальнейшему изучению с целью решения вопросов, связанных с окончательной ликвидацией единичных эндемических очагов этого заболевания на территории РСФСР.

Исполнители: Астраханский и Ростовский мединституты.

Проблема № 15

ПРОФИЛАКТИКА И ЛЕЧЕНИЕ ГЛАЗНЫХ БОЛЕЗНЕЙ

В план научно-исследовательской работы включены две основные проблемы офтальмологии — глаукома и трахома. Необходимость этого диктуется тем, что обе эти проблемы окончательно еще не разрешены, а актуальность их весьма велика, что и подтверждено постановлением Правительства и указаниями Министерства здравоохранения СССР.

Глаукома является и до настоящего времени главной причиной слепоты как в СССР, так и в других государствах мира.

Трахома, как причина слепоты, играет в настоящее время значительно меньшую роль, чем это имело место раньше. Однако в нашей стране имеются еще очаги трахомы, ликвидация которых крайне трудна без разрешения вопросов патогенеза и некоторых других вопросов, связанных с этим заболеванием.

Раздел I. ГЛАУКОМА

Глаукома является тяжелым заболеванием, поражающим, как правило, оба глаза.

Ранняя диагностика глаукомы трудна. В начальных стадиях глаукома нередко протекает незаметно для самого больного. Это приводит к тому, что больной поздно обращается за специальной помощью, когда болезнь вступила в стадию с далеко зашедшими изменениями анатомического и функционального характера. По данным обращаемости, из общего количества больных глаукомой около 20% страдают неизлечимой слепотой (абсолютная глаукома).

В отношении генеза глаукомы зарубежные авторы в большинстве своем придерживаются локалистических теорий и считают, что причина ее лежит в грубых анатомических изменениях самого глаза, упуская те интимные взаимоотношения, какие существуют между глазом и организмом в целом. Советские офтальмологи, исходя из единства внешних и внутренних факторов, рассматривают процессы, происходящие в глазу, в зависимости от общего состояния организма.

Советскими авторами получены убедительные данные, показывающие, что у больных глаукомой имеются расстройства коркового управления нижележащими подкорковыми образованиями. Наряду с исследовательской работой в этом направлении, необходимо уделить должное внимание также и роли местных механизмов и процессов, происходящих в самом глазу, до последнего времени слишком мало изученных.

В работе по глаукоме большое место должно быть уделено ранней диагностике, так как своевременная диагностика имеет огромное значение для профилактики слепоты от этого заболевания.

Должна быть продолжена работа по проверке эффективности новых методов лечения и лечебных препаратов, а также различных способов хирургического вмешательства. Наряду со средствами местного воздействия, должны широко применяться методы комплексной терапии, учитывая необходимость лечить не только больной глаз, но и организм в целом.

Наконец, в деле борьбы с глаукомой существенную роль играет организация медицинского обслуживания больных глаукомой в смысле раннего выявления больных и обеспечения им необходимой лечебной помощи.

1. Патогенез глаукомы

В области изучения патогенеза глаукомы ставится задача создания экспериментальной модели с длительным повышением внутриглазного давления и последующей разработкой вопросов экспериментальной терапии. Исходя из того, что советскими офтальмологами глаукома рассматривается как кортико-висцеральное заболевание, при изучении ее патогенеза необходимо обратить особое внимание на выяснение функционального состояния центральной нервной системы и нервно-рецепторного аппарата глаза, а также на выяснение того вегетативного фона, на котором разыгрываются корковые влияния в самом глазу.

Необходимо продолжить работу по изучению электрической активности коры головного мозга и подкорки, имея в виду выяснение соотношений возбудительного и тормозного процесса при глаукоме. Следует, наконец, проводить исследования по выяснению механизма регуляции сосудистого тонуса глаза у больных глаукомой, что может дать некоторые новые данные для суждения о патогенезе заболевания.

Исполнители: Институт им. Гельмгольца, 1-й и 2-й Московские медицинские институты, Ярославский, Смоленский, Рязанский и Ленинградский санитарно-гигиенический медицинские институты.

2. Ранняя диагностика глаукомы

Необходима творческая работа по созданию новых методов ранней диагностики глаукомы.

Кроме многочисленных проб и методов, уже давно вошедших в офтальмологическую практику, заслуживают дальнейшего изучения методы гониоскопии, исследования функциональной подвижности зрительного анализатора, компрессионная проба и тоноэлектрография.

Исполнители: Институт им. Гельмгольца, 1-й и 2-й Московские медицинские институты и Ленинградский санитарно-гигиенический медицинский институт.

3. Лечение глаукомы

Особое внимание должно быть уделено построению рациональной комплексной терапии, включающей как местное воздействие на больной глаз, так и общее воздействие на весь организм, его реактивность и центральную нервную систему. Должны быть продолжены исследования по проверке действия новых методов и их сочетаний (бензамон, армин, арбузин, карбохолин, фосфакол, диамокс, прозерин).

Анализ отдаленных результатов различных видов хирургического вмешательства должен помочь выработке показаний для применения консервативного или хирургического способа лечения глаукомы, а также для выбора того или иного метода оперативного вмешательства.

Исходя из данных о патогенезе глаукомы, надо поставить широкое изучение метода психотерапии, которая может оказать благоприятное действие на течение глаукоматозного процесса.

Витаминотерапия, особенно применение витаминов группы «В», также должна найти широкое место при лечении глаукомы, как и применение других средств общего воздействия.

Исполнители: Институт им. Гельмгольца, 1-й и 2-й Московские, Ставропольский, Новосибирский и Ярославский медицинские институты.

4. Организация борьбы с глаукомой

Необходимо дальнейшее изучение организационных форм раннего выявления и диспансерного обслуживания больных глаукомой, а также вопросов трудоустройства при глаукоме. Следует совершенствовать методику санпросветработы по борьбе с глаукомой.

Исполнители: Институт им. Гельмгольца, Ленинградский педиатрический, Красноярский и Ставропольский мединституты.

Раздел II. ТРАХОМА

В СССР имеются еще очаги трахомы в Среднем Поволжье, некоторых областях Сибири, в Закавказье и в Средней Азии. Плановая работа по борьбе с трахомой привела к некоторым положительным результатам: в ряде автономных республик, краев и областей наблюдается снижение заболеваемости трахомой, значительно меньшее число свежих случаев болезни и увеличение количества случаев третьей стадии (т. е. леченных больных), что дает основание считать некоторые очаги трахомы потухающими. Значительно меньше наблюдается тяжелых осложнений трахомы и особенно слепоты от нее, очень частой в прошлом России. Эти достижения являются результатом комплекса обязательных для населения профилактических и лечебных мероприятий, проводимых органами здравоохранения на основе данных современной науки.

В научно-исследовательских институтах СССР изучались вопросы морфологии и биологии возбудителя трахомы; природа внутриклеточных включений Провачека-Гальбершtedтера; проведена работа по изучению действия различных сульфаниламидов и антибиотиков на вирус трахомы и бактериальную флору, осложняющую трахоматозный процесс; разработаны операции, производимые при трахоме, например, пересадка Стенонова протока при ксерозе роговицы, разработан план конкретных мероприятий по борьбе с трахомой в СССР, к выполнению которого привлечены все медицинские работники Союза.

Ликвидация очагов трахомы в СССР является одной из ближайших задач советского здравоохранения.

Имеющиеся результаты по снижению заболеваемости трахомой совершенно недостаточны; одной из причин этого является недостаточная изученность сущности этого заболевания, а также методов его профилактики и лечения.

В план работы должно быть включено изучение вопросов этиологии, патогенеза, диагностики, клиники, профилактики и лечения этого заболевания, а также и организации борьбы с ним.

1. Этиология, патогенез и диагностика трахомы

Необходимо продолжить исследования морфологических и биологических свойств вируса трахомы. Получение культуры

вируса трахомы откроет перспективы для решения ряда теоретических и практических вопросов. Разработка способов приготовления иммунных сывороток и вакцин даст возможность по-новому подойти к диагностике, лечению и профилактике трахомы.

Роль нервной системы в течении трахомы, особенно упорных ее форм, изучена недостаточно. Изучение гистоморфологических изменений нервов конъюнктивы при трахоме должно помочь выяснению роли нейрогенного фактора в патогенезе упорного течения трахомы.

Значительное число рецидивов, наблюдающихся после кажущегося излечения трахомы (до стадии трахомы IV), ставит вопрос о необходимости выработать более точный критерий излеченности, а также выяснить патогенез рецидивов и меры их профилактики.

Исполнители: Институт им. Гельмгольца, Чувашский и Башкирский трахоматозные институты, Новосибирский и Воронежский медицинские институты.

2. Лечение трахомы

Применение при трахоме синтомицина показало его большую эффективность в сравнении с применявшимися ранее препаратами. Предварительная проверка тетрациклина дает основание полагать, что он является еще более действенным при лечении трахомы. Необходимо испытание тетрациклина и других новых антибиотиков на больших группах больных с целью разработки точной методики их применения при различных формах трахомы.

В отдельных случаях трахомы применение известных нам антибиотиков не дает существенных результатов. В этих случаях приходится применять комбинированное лечение, с заменой антибиотиков сульфамидными препаратами и другими средствами, находившими применение при лечении трахомы. Анализ причин образования таких не поддающихся лечению форм трахомы и выработка новых методов их лечения входят в задачу исследования.

Имеются данные, указывающие, что рентгенотерапия при трахоме дает обнадеживающие результаты. Однако методика применения рентгеновых лучей при трахоме разработана недостаточно. Необходимы дальнейшие исследования для выработки наиболее эффективной методики рентгенотерапии трахомы.

Аллергический фактор и общая реактивность организма, несомненно, влияют на течение трахоматозного процесса. Изучение наличия у трахомных больных туберкулезной инфекции, сифилиса, малярии, ревматизма, бруцеллеза, авитаминозов и

их взаимного влияния должно выявить пути воздействия не только на трахомный процесс, но и на весь организм в целом.

Самым тяжелым осложнением при трахоме является ксероз роговицы и конъюнктивы. Предложенная советскими авторами операция пересадки Стенонова протока оказывает в ряде таких случаев хорошее действие. Необходимы, наряду с изучением нейрогуморальных и эндокринных факторов, дальнейшие исследования по улучшению техники этой операции и разработке более точных показаний для ее применения.

Исполнители: Институт им. Гельмгольца, Башкирский трахоматозный институт, Ярославский, Новосибирский, Молотовский, Горьковский, Челябинский и Дагестанский медицинские институты.

3. Организация борьбы с трахомой

В деле ликвидации трахомы большую роль играет организация борьбы с этим заболеванием. В некоторых автономных республиках, областях и отдельных районах, благодаря хорошей организации борьбы с трахомой, достигнуты большие успехи в отношении резкого снижения числа трахомных больных, профилактики заражения и предупреждения появления свежих случаев трахомы. Обобщение опыта лучших результатов работы по борьбе с трахомой должно быть задачей ряда научно-исследовательских учреждений.

Санитарно-просветительная работа, повышение санитарной грамотности населения имеют важное значение для эффективности борьбы с трахомой. Необходимо изучить имеющийся опыт и наметить новые формы, обеспечивающие наиболее благоприятные результаты этой работы.

Среди причин, затрудняющих оздоровление отдельных очагов трахомы, особое место занимают эпидемиологические факторы. Выявление этих факторов с целью выработки противоэпидемических мероприятий и внедрения гигиенических навыков среди населения является важной задачей здравоохранения и подлежит внимательному изучению в ближайшее пятилетие.

Исполнители: Институт им. Гельмгольца, Чувашский, и Башкирский трахоматозные институты; Горьковский, Чкаловский и Куйбышевский мединституты.

Проблема № 16

**ПРОФИЛАКТИКА ТРАВМАТИЗМА И ЛЕЧЕНИЕ
ПОСЛЕДСТВИЙ ТРАВМ**

Организационно-методический раздел плана включает вопросы борьбы с травматизмом взрослого и детского населения, а также вопросы раннего выявления и лечения врожденных деформаций. Несмотря на то, что в отношении организации борьбы с травматизмом советскими учеными и органами здравоохранения уже многое сделано, это дело нуждается в дальнейшем развитии.

В отношении изучения врожденных дефектов в настоящее время не существует республиканской организации, тогда как необходимость в систематизации работы по этой проблеме очевидна. Необходимо учесть и отставание организационных мероприятий по борьбе с травматизмом в некоторых областях производства, прежде всего, на лесозаготовках и в рыбной промышленности. Большое значение имеет разработка проблемы борьбы с производственным травматизмом, в частности — школьным и спортивным.

В области изучения клиники и методов лечения повреждений опорно-двигательного аппарата необходимо добиться неосложненного течения закрытых повреждений и ран. Для этой цели необходимо, в частности, изучая вопросы профилактики шока и борьбы с ним, учесть те изменения в организме (непосредственно после травмы), которые приводят пострадавших в состояние шока, и соответственными мероприятиями предупредить развитие этого состояния. В первую очередь следует разработать методы получения безукоризненной анестезии, нормализации психического состояния пострадавших и изучить те изменения обмена и нарушения динамики кровообращения, которые приводят к развитию симптомов шока. Подлежит изучению применение методов гипотермии у больных, подвергшихся закрытой травме, ранениям и ожогам, а также изучение

ганглиоблокирующих средств, применяемых с целью понижения реактивности организма. Некоторые вопросы этой проблемы могут быть разрешены путем экспериментального исследования, тогда как другие должны решаться, главным образом, путем клинических наблюдений.

Для воздействия на инфекцию при различного вида травмах необходимо использовать не только ныне известные антибиотики, но учесть и возможность применения новых антибиотиков и их комбинаций для предупреждения инфекционных осложнений ран. Результаты работ следует заканчивать разработкой инструктивных писем, которые могут быть распространены через Министерство на периферию.

Одновременно надлежит усовершенствовать методику лечения переломов костей как консервативным, так и оперативным путем с тем, чтобы в конечном итоге можно было рекомендовать конкретные комплексы мероприятий, дающих наилучшие результаты.

В области восстановительной хирургии следует обратить особое внимание на различные пластические мероприятия, начиная от пластики покровов и кончая сложными трансплантатами, с использованием всех имеющихся в настоящее время методов, а также новых методов пересадки консервированных тканей. Должны быть тщательно изучены и популяризированы среди широких кругов хирургов сосудистые швы; особое внимание следует направить на исследование и широкое применение гомотрансплантатов.

По разделу ортопедии особое внимание должны привлечь участвовавшие за последнее время случаи поражения полиомиелитом, почему (помимо разработки вопросов этиологии, патогенеза, клиники и т. д. этого заболевания, проводимых соответственными специалистами) указанные в плане вопросы ортопедии полиомиелита безусловно должны найти отражение в научных планах ВОСХИТО и хирургических кафедр медицинских институтов.

Кроме того, по этому же разделу предполагается изучение вопросов лечения спастических параличей, врожденных деформаций, деформирующих артрозов и спондилезов. Все эти вопросы представляют собой далеко не законченные разделы ортопедии и нуждаются в дальнейшем углубленном изучении.

Исполнителями тематики по данной проблеме будут все институты ВОСХИТО и ряд хирургических кафедр медицинских институтов с учетом тематики, разрабатываемой каждым из этих учреждений. Вопросы детского травматизма и ортопедии должны разрабатываться также педиатрическими учреждениями и кафедрами.

Раздел I. ОРГАНИЗАЦИОННО-МЕТОДИЧЕСКИЕ ВОПРОСЫ

1. Профилактика промышленного травматизма в ведущих отраслях народного хозяйства

Необходимо продолжить всестороннее изучение форм и методов предупреждения производственного травматизма с учетом роста мощности производства и усовершенствования технического оснащения для постоянного улучшения условий труда и быта рабочих.

Исполнители: Институты ВОСХИТО и кафедры организации здравоохранения мединститутов.

2. Борьба с различными видами непроизводственного травматизма

Следует предусмотреть изучение спортивного, уличного, а также так называемого бытового травматизма. Несмотря на то, что непроизводственный травматизм продолжает занимать значительное место среди других видов травматизма, мероприятия по его предупреждению пока еще не имеют конкретных форм.

Исполнители: Институты ВОСХИТО, кафедры хирургии и судебно-медицинской экспертизы медицинских институтов.

3. Детский травматизм

Несмотря на большую частоту травм у детей и своеобразие причин детского травматизма, данному вопросу пока не уделялось необходимого внимания. Представляется целесообразным разрешить в первую очередь следующие вопросы: травматизм среди школьников; характеристика травматизма и меры его предупреждения; спортивный травматизм у детей школьного возраста; бытовой травматизм у детей.

Исполнители: Институт им. Турнера, педиатрические институты, кафедры педиатрии мединститутов.

4. Рациональные формы и методы организации травматологической помощи в городе и сельской местности

Учитывая большой объем накопившегося материала по вопросам профилактики и лечения травм, имеется возможность в ближайшее время выработать наиболее рациональные формы организации помощи пострадавшим от травмы.

Исполнители: Институты ВОСХИТО, кафедры организации здравоохранения мединститутов.

5. Организация лечебно-профилактического обслуживания ортопедических больных

Организация диспансеризации, учета, планирования и лечения ортопедических больных требует четких форм и установок, до последнего времени еще не разработанных.

Исполнители: Институт им. Турнера, институты ВОСХИТО, педиатрические институты и кафедры педиатрии мединститутов.

Раздел II. КЛИНИКА И ЛЕЧЕНИЕ ПОВРЕЖДЕНИЙ ОПОРНО-ДВИГАТЕЛЬНОГО АППАРАТА

6. Профилактика шока и борьба с ним

Необходимо исследование и внедрение в практику современных методов обезболивания, изучение методов снижения кровяного давления, устранения психических факторов, а также изменений в обменных процессах, происходящих в организме после травмы. Применение гипотермии и фармакологических средств с целью понижения реактивности организма на тяжелую травму являются одним из наиболее перспективных направлений этой работы.

Исполнители: Институты ВОСХИТО, хирургические кафедры мединститутов.

7. Боль и обезбоживание

При лечении пострадавших от травм и при восстановительных операциях в первую очередь следует разработать методы получения безукоризненного обезбоживания как общего, так и различных видов местной анестезии.

Исполнители: Кафедры хирургии медвузов, институты ВОСХИТО.

8. Профилактика инфекции при различного рода травмах

Планируется разработка методов применения различных антибиотиков, изучение способов пролонгирования их действия, детализация показаний к их применению, а также внедрение в широкую практику наиболее рациональных способов применения антибиотиков с изданием методических писем по этим вопросам.

Исполнители: Институты ВОСХИТО, кафедры хирургии мединститутов, институты фармакологии и антибиотиков.

9. Усовершенствование методов репозиции и лечения переломов костей

Необходимо провести работу по усовершенствованию методов бескровной и кровавой репозиций отломков, а также уточнить показания к применению физиотерапевтических факторов и лечебной гимнастики при лечении переломов костей.

Исполнители: Институты ВОСХИТО, кафедры хирургии мединституты.

Раздел III. ВОПРОСЫ ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЙ ХИРУРГИИ

10. Методы реконструктивных операций с применением различного рода трансплантатов

Необходимо изучить методы гомопластики кожи, костей и сосудов с применением для пластических и восстановительных целей консервированных и замороженных тканей, металла, пластмасс и других материалов, а также условия приживления тканей и органов при нарушении кровообращения и иннервации.

Исполнители: Институты ВОСХИТО, хирургические кафедры мединституты.

11. Восстановление двигательной функции опорно-двигательного аппарата

Следует усовершенствовать существующие и разработать новые методы пластики суставов, мышечной пластики, невротизации мускулатуры, разработать методы восстановления утраченных пальцев кисти.

Исполнители: Институты ВОСХИТО, хирургические кафедры медицинских институтов.

Раздел IV. ВОПРОСЫ ОРТОПЕДИИ

12. Ортопедическое лечение последствий полиомиелита

Планируется изучение методов ранней профилактики и раннего лечения ортопедических деформаций при полиомиелите, а также разработка наиболее эффективных приемов лечебной физкультуры у больных полиомиелитом детей. Мало изучены вопросы курортно-санаторного лечения больных полиомиелитом. Необходима разработка методов физиотерапевтического лечения больных в восстановительном и резидуальном перио-

дах полиомиелита, изыскание новых и усовершенствование существующих методов консервативного и оперативного вмешательства и методов стабилизации позвоночника, лопаток, тазобедренных и голеностопных суставов у взрослых. Совершенно неизученными остаются вопросы рационального протезно-ортопедического снабжения больных с последствиями полиомиелита.

Исполнители: Институт им. Турнера, институты ВОСХИТО, институты физиотерапии и курортологии.

13. Спастические параличи

Следует подытожить результаты лечения (в частности, ортопедического) больных болезнью Литтля, а также изучить патогенез некоторых форм спастических параличей. Разработка способов улучшения координации движений и наиболее эффективных приемов ЛФК, изучение функционального состояния центральной нервной системы у больных при болезни Литтля очень важны для определения наиболее эффективных методов восстановления утраченных двигательных функций.

Исполнители: Институт им. Турнера, институты ВОСХИТО.

14. Лечение врожденных деформаций

Основными направлениями работы являются раннее выявление пороков развития, разработка методов их лечения в младенческом, раннем детском, подростковом возрасте и у взрослых; изыскание новых и усовершенствование существующих приемов радикального и паллиативного ортопедического лечения.

Исполнители: Институт им. Турнера, институты ВОСХИТО.

15. Деформирующие артрозы и анкилозирующие спондилезы

Необходима разработка методов мобилизации суставов и лечения болей при апластическом артрозе, деформирующем артрозе, посттравматическом артрозе (после внутрисуставных переломов) и анкилозирующем артрозе.

Исполнители: Институты ВОСХИТО, физиотерапии и курортологии.

Проблема № 17

**ИЗУЧЕНИЕ МЕХАНИЗМА ДЕЙСТВИЯ ЛЕКАРСТВЕННЫХ
СРЕДСТВ И ИЗЫСКАНИЕ НОВЫХ ЛЕЧЕБНЫХ
ПРЕПАРАТОВ**

Исследования в области фармакологии развивались в связи с главнейшими клиническими проблемами.

Развитие физиологического учения И. П. Павлова в теоретической фармакологии сопровождалось применением метода условных рефлексов при оценке действия лекарственных веществ на высшую нервную деятельность, исследованиями на целостном организме в хроническом эксперименте и значительном расширении работ по экспериментальной терапии. Углубленное изучение реактивности отдельных звеньев рефлекторной дуги к различным фармакологическим агентам открыло новые возможности для вмешательства в патологический процесс путем ослабления или устранения патологических импульсов в афферентной или эфферентной частях рефлекторных путей. Использование этих факторов при экспериментальной терапии гипертонии, язвы желудка и других патологических состояний дало положительные результаты и служит обоснованием для их дальнейшего клинического применения.

В фармакологических исследованиях на ближайшее пятилетие необходимо обратить основное внимание на дальнейшее изучение механизмов нервной регуляции физиологических функций, с использованием для этой цели современных достижений химии и физики, в особенности — электроники. Необходимо расширить и углубить исследования реактивности организма при лучевых поражениях в отношении различных групп фармакологических веществ. Экспериментальную терапию следует направить на изучение и изыскание новых лекарственных средств для лечения коронарной недостаточности, атеросклероза, гипертонической болезни, ревматизма, лучевых поражений, злокачественных опухолей, вирусных и бактериальных инфекций, расстройств пищеварения, обмена веществ и выделительных функций.

Поиски новых лекарственных веществ должны проводиться как по линии химического синтеза, так и по линии изучения биологически-активных веществ растительного и животного происхождения.

1. Нервно-рефлекторные процессы при применении различных фармакологических средств

Исследования должны быть направлены на изучение реактивности отдельных нервных образований в отношении фармакологических агентов. Особое внимание должно быть уделено афферентному звену рефлекторной дуги, как очень важному, но наименее изученному. Дальнейшее развитие должны получить исследования функции коры и подкорковых образований при воздействии стимуляторов и ингибиторов. Необходимо проводить исследования по изысканию средств, стимулирующих регенерацию поврежденных нервов. Сюда же необходимо отнести и разработку новых, более совершенных методов исследования.

В этом направлении должны исследоваться наркотические, возбуждающие, болеутоляющие, местно-анестезирующие, курареподобные, ганглиолитические, полинергические и холинолитические, симпатомиметические и симпатолитические средства.

Исполнители: 1-й Ленинградский, 2-й Московский, Ленинградский санитарно-гигиенический, Рязанский, Саратовский, Свердловский, Ростовский, Томский, Астраханский, Курский, Смоленский, Сталинградский мединституты.

2. Тканевые ферментные процессы при применении различных фармакологических средств

Имеется в виду изучение процессов тканевого дыхания при воздействии на организм угнетающих и стимулирующих обмен веществ препаратов с выяснением специфичности их действия по отношению к отдельным системам и органам. Должны быть исследованы вещества, близкие по химической структуре к витаминам, коферментам, гормонам и метаболитам, с целью выявления первичных фармакологических реакций и изыскания средств для воздействия на трофические процессы.

Исполнители: 2-й Московский, Ленинградский педиатрический, Молотовский и Саратовский мединституты.

3. Экспериментальная терапия нарушения функций сердечно-сосудистой системы

Основные работы должны вестись в направлении создания экспериментальных моделей сердечно-сосудистых заболеваний

и изучения на этих моделях состояния реактивности организма при воздействии на организм различных фармакологических веществ; объектами исследования должны быть инфаркт миокарда, миокардит, атеросклероз, гипертония и сердечная недостаточность. Задачей работы является изыскание средств для лечения и профилактики этих заболеваний.

Исполнители: 1-й, 2-й Московские, Воронежский, Астраханский, Горьковский, Томский и Ставропольский медицинские институты.

4. Экспериментальная терапия расстройств пищеварения, обмена веществ и выделительных функций

Имеются в виду исследования по созданию экспериментальных моделей патологических состояний. Ставится задача изучения реактивности организма при нарушенных функциях и изыскание средств для лечения и профилактики язвы желудка и 12-ти-перстной кишки, холециститов и гепатитов, нефрозов, нефритов и т. п.

Исполнители: Московский фарм. институт, Московский мед. стоматологический институт, Ивановский, Чкаловский, Томский, Саратовский, Омский, Дагестанский и Ижевский медицинские институты.

5. Экспериментальная терапия лучевых поражений

Имеется в виду изучение реактивности организма при лучевых поражениях в отношении различных групп фармакологических веществ. Необходимо изучение средств, ускоряющих выделение радиоактивных соединений и затрудняющих их ассимиляцию в организме. Задачей работы является изыскание средств для лечения и профилактики лучевых поражений.

Исполнители: 2-й Московский, Хабаровский и Башкирский медицинские институты.

6. Исследования краевой лекарственной флоры

Фармакологические исследования должны проводиться как в отношении известных лекарственных растений, для углубленного их изучения, так и в отношении новых, еще неизученных растений. Большой интерес представляют растения, содержащие алкалоиды и глюкозиды. Выявление новых биологически-активных растений, выделение из них действующих начал и раскрытие их химической структуры должны служить основой для синтеза аналогов и их замещенных.

Исполнители: Воронежский, Архангельский, Иркутский, Хабаровский, Красноярский, Новосибирский, Омский, Свердловский, Северо-Осетинский и Ставропольский мединституты.

7. Изучение связей между химическим строением и действием на организм лекарственных средств и синтез новых лечебных препаратов

Исследования должны проводиться в направлении раскрытия структур, от которых зависит тот или иной фармакологический эффект; следует уточнить роль отдельных радикалов в проявлении основного и побочного, нежелательного действия. Указанная работа имеет не только теоретическое, но и большое практическое значение: на базе этих исследований должен быть разработан синтез новых эффективных и нетоксичных лекарственных средств.

Исполнители: Ленинградский санитарно-гигиенический, Казанский и Ярославский мединституты, Молотовский фарминститут.

8. Фармакология антибиотиков и химиотерапевтических средств

Имеются в виду исследования по раскрытию механизма действия антибиотиков и синтетических химиотерапевтических средств, изучение их превращений в организме, изучение оптимальных условий их терапевтического действия. Необходимо также раскрыть механизмы побочных реакций в действии антибиотиков и синтетических средств и изыскать фармакологические вещества, устраняющие или предупреждающие их развитие.

Исполнители: Ленинградский институт антибиотиков, Астраханский, Башкирский и Кубанский мединституты.

Проблема № 18

ПРИМЕНЕНИЕ ФИЗИЧЕСКИХ ФАКТОРОВ В МЕДИЦИНЕ И ИЗУЧЕНИЕ КУРОРТНЫХ РЕСУРСОВ

За последние годы физиотерапевтическая наука обогатилась такими высокоэффективными методами, как лечение ультразвуком, электромагнитными колебаниями сверхвысокой частоты (дециметрового диапазона), лечение ионизированным воздухом в сочетании с озоном, применение различных видов импульсного тока низкой частоты, лечение переменным воздушным давлением, комбинированное воздействие ультрафиолетовыми и инфракрасными лучами и т. д.

В настоящее время перед промышленностью стоит задача — поставить физиотерапию и курортное дело в техническом отношении на уровень, соответствующий современным достижениям науки и техники.

Необходимо продолжить изучение действия ультразвуковых колебаний, импульсного тока низкой частоты, электромагнитных полей высокой и сверхвысокой частоты, радиоактивных веществ и продуктов распада атомного ядра, ионизированного воздуха, озона и т. д.

Другой важнейшей задачей является изучение механизма физиологического и лечебного действия физических и курортных факторов.

Учет общей и системной реактивности организма должен проводиться с помощью физиологических, биохимических, морфологических и других объективных исследовательских методов. Среди них наибольшее внимание должно быть уделено методам электроэнцефалографии, плетизмографии, пневмографии, электрокардиографии, осциллографии и методикам биофизического и биохимического анализа — электрофорезу белков, спектрографии и другим методикам исследования жидких сред организма.

Задачей клинических исследований должно быть сравнительное изучение влияния различных физических и курортных

факторов на больных с целью выработки наиболее эффективных методов, методик и дозировок лечебных воздействий.

Экспериментальные работы по изучению механизма действия физических и курортных факторов должны проводиться как на здоровых животных, так и на экспериментальных моделях заболеваний (атеросклероз, гипертония, артриты, лучевая болезнь и т. д.).

Раздел I. ФИЗИОТЕРАПИЯ

1. Механизм физиологического действия на организм новых физических факторов: ультразвука, импульсов электрического тока и электромагнитного поля, микроволн, ионизированного воздуха в сочетании с озоном, ионизирующих излучений

Перечисленные физические факторы, весьма активно влияющие на организм животных и человека, привлекают все большее внимание исследователей. Однако, лечебное применение их не налажено, научные исследования по вопросам механизма их действия ведутся слабо. Конкретными задачами по данной частной проблеме должны быть: а) изучение существующей аппаратуры, а также разработка новых конструкций аппаратов для организации широкого их производства; б) изучение методов лечебного воздействия указанных физических факторов; в) изучение физиологических реакций организма на действие перечисленных физических факторов.

Исполнители: Государственный институт физиотерапии, Свердловский и Томский институты физических методов лечения, кафедры физиотерапии институтов усовершенствования врачей (ЦИУ, Ленинградский, Казанский и Сталинский ГИДУВ), кафедры физиотерапии мединституты.

2. Применение физических методов в комплексном лечении и предупреждении заболеваний и травм опорно-двигательного аппарата

Среди заболеваний суставов особое внимание привлекают к себе инфекционные полиартриты, а также неспецифические спондилоартриты и спондилезы.

Представляется возможным применить в терапевтических целях ультразвуковые колебания и высокочастотные воздействия для стимуляции эндокринных механизмов (в частности, надпочечников), а также сочетанное применение гормональных препаратов, лечебной гимнастики и массажа.

При травмах костей, мышц и суставов применение физических методов уже получило достаточное обоснование. Однако, необходимо продолжать работу по изысканию новых физиче-

ских методов и их сочетаний с другими мероприятиями, обеспечивающими быстрое излечение больных и возврат их трудоспособности.

Исполнители: ГИФ, СИФМЛ, ТИФМЛ, факультетские и госпитальные кафедры мединституты.

3. Применение физических методов в комплексном лечении и предупреждении ревматизма

Имеющиеся в настоящее время методы медикаментозного лечения ревматизма не могут быть признаны успешными. Необходимо сочетание методов лекарственной терапии с физическими методами, содействующими повышению функционального состояния организма и мобилизации его защитных механизмов.

Исполнители: ГИФ, факультетские и госпитальные терапевтические клиники мединституты, педиатрические институты.

4. Применение физических методов в комплексном лечении и профилактике заболеваний сердечно-сосудистой системы

В литературе представлено немало работ, посвященных лечебному применению физических факторов при заболеваниях сердца и сосудов. Необходимо углубленное изучение при гипертонической болезни, инфаркте миокарда и т. д. применения различных лечебных комплексов — общей бромногалванизации, кофеин-электрофореза, кодеин-электрофореза, хвойных ванн и других бальнеофакторов в сочетании с лечебной гимнастикой и массажем.

Исполнители: СИФМЛ, ТИФМЛ, кафедры внутренних болезней и патофизиологии мединституты.

5. Применение физических методов в комплексном лечении заболеваний и травм нервной системы

Физические методы издавна широко применяются при лечении различных заболеваний периферических нервов, последствий травматических повреждений центральной нервной системы, остаточных явлений (параличей) после полиомиелита и т. д. Появление в последнее время новых физических методов и первые опыты успешного применения их при болезнях периферической нервной системы побуждают организовать соответствующие научные наблюдения, ориентируясь при этом, в основном, не на местные реакции и тепловой эффект, а на суммарное воздействие их на физиологические особенности отдельных органов и систем организма.

Исполнители: СИФМЛ, ТИФМЛ, кафедры неврологии мединституты, кафедры физиотерапии институтов усовершенствования врачей, педиатрические институты.

6. Вопросы организации физиотерапевтической помощи в сельских лечебно-профилактических учреждениях

Оказание физиотерапевтической помощи в сельских условиях, принципиально аналогичное физиотерапии в городах, в методическом и организационном отношении имеет свои специфические особенности, что обуславливает необходимость разработки специализированных методов и форм организации физиотерапии на селе. Необходимо проработать не только перечни специального оборудования и аппаратуры, но и конструкции и комплекты аппаратов, пригодных для работы в указанных условиях.

Исполнители: ГИФ, СИФМЛ, ТИФМЛ.

7. Изучение условий труда персонала физиотерапевтических учреждений и разработка мероприятий по их улучшению

Изучение условий труда персонала физиотерапевтических отделений и кабинетов до сих пор почти не производилось. Только в последнее время поставлены первые наблюдения в этом направлении. Необходимо разработать мероприятия по предупреждению вредного влияния физических факторов на обслуживающий персонал физиотерапевтических кабинетов.

Исполнители: Все физиотерапевтические институты с участием гигиенических кафедр мединституты.

Раздел II. КУРОРТОЛОГИЯ

8. Изучение новых месторождений минеральных вод и других курортных ресурсов

Выдвижение этой проблемы обусловлено необходимостью сделать бальнеологическое лечение доступным населению городов без поездки на курорты. Опыт работы бальнеологических лечебниц на базе местных минеральных вод в Тбилиси, Баку, Саратове, Иванове и т. д. показал высокую эффективность такого лечения.

Имеющиеся сведения говорят о том, что выходы минеральных вод известны более, чем в 30 крупных городах РСФСР, в непосредственной близости некоторых городов имеются месторождения лечебной грязи. Необходимо усилить курортное

строительство в районах Урала, Сибири и Дальнего Востока. Имеются сведения о нахождении новых источников термальных вод, сероводородной воды, углекислых вод на Европейской территории Союза, Урала, в Западной Сибири, Казахстане и Средней Азии. Совершенно не изучены горно-климатические станции в Алтайском крае, в Забайкалье и т. д.

В результате разработки выдвинутых вопросов можно ожидать, что уже в предстоящем пятилетии можно будет приступить к организации бальнеолечения на базе местных минеральных вод и лечебных грязей в ряде городов РСФСР, а также приступить к строительству новых санаторно-курортных учреждений в восточных районах страны.

Исполнители: Ижевский, Саратовский, Сталинградский, Горьковский, Чкаловский, Ярославский и Молотовский мединституты.

9. Выяснение механизма терапевтического действия слабо минерализованных термальных вод, радоновых вод, азотосодержащих вод и т. д.

Слабо минерализованные термальные воды широко распространены у нас в стране. Установлено, что лечение этими водами более эффективно, чем лечение процедурами из пресной воды той же температуры. Однако до сих пор нет общепринятых представлений о действующих факторах этих вод и особенностях механизма их действия. Вопрос о терапевтическом значении наличия азота в минеральных водах может считаться достаточно освещенным, а вопрос о бальнеологическом значении содержания в минеральных водах метана совершенно не изучен.

Не разработаны вопросы дозировки радоновых процедур, хотя в литературе и имеются высказывания о недопустимости пользования водами, содержащими высокие концентрации радона. Неясен вопрос и о роли радона, поступающего в организм через дыхательные пути при приеме ванны, хотя иногда этому моменту придается очень большое значение.

Исполнители: Свердловский и Томский институты физических методов лечения, Ставропольский, Северо-Осетинский, Новосибирский, Читинский, Хабаровский, Ростовский мединституты и Сталинский институт усовершенствования врачей.

10. Изучение физиологических механизмов закаливания и закаливающего влияния курортных лечебных средств

Несмотря на то, что в последнее время получен ряд интересных фактов, проливающих некоторый свет на механизмы

закаливания, этот вопрос не может считаться достаточно изученным. Не решены такие первостепенной важности вопросы, как роль солнечных лучей в повышении общей устойчивости организма, использование для этой цели не холодových, а тепловых раздражений, и т. д. Выяснение механизмов реакций организма и повышения его общей устойчивости к воздействию неблагоприятных условий внешней среды путем воздействия радиационных и метеорологических раздражителей является задачей, решение которой поможет значительно усилить профилактическую роль курортов.

Исполнители: Институты физических методов лечения, Ставропольский, Горьковский и Ивановский мединституты.

11. Разработка новых методов комплексного лечения на курортах

Разработка новых методов использования курортных лечебных средств идет медленно. В настоящее время на курортах применяются, в основном, те же лечебные методы, что и 25—30 лет назад. Необходимо широко развернуть изучение вопросов научного обоснования лечебных методик. Рекомендуется решение поставленных вопросов в отношении лечения прежде всего больных сердечно-сосудистыми заболеваниями, деформирующими полиартритами, спондилоартритами и спондилезами, функциональными неврозами и расстройствами нервной регуляции внутренних органов.

Исполнители: ГИФ, СИФМЛ, ТИФМЛ.

12. Уточнение показаний и противопоказаний к лечению на курортах с позиций функциональной оценки состояния больного

Основным дефектом существующих ныне показаний и противопоказаний к направлению на курорты является почти полное отсутствие в них указаний на необходимость анализа патогенеза заболевания и оценки функционального состояния больного. Недостаточно отражено в действующих показаниях и профилактическое значение курортов, их особая эффективность в начальных, функциональных стадиях болезни, еще до наступления значительных патоморфологических изменений. Все это ведет к тому, что на курорты направляется значительное количество формально-показанных больных, состояние и реактивность которых, однако, таковы, что они не могут получить на курорте желаемого лечебного эффекта. Необходимо

углубленное изучение этих вопросов с целью научного обоснования показаний к направлению на курорты.

Исполнители: ГИФ, СИФМЛ, ТИФМЛ.

13. Изучение условий труда персонала бальнеологических учреждений и разработка мероприятий по их улучшению

Персоналу бальнеологических учреждений приходится работать в обстановке воздействия на их организм в течение длительного времени ряда физических и химических факторов (повышенная влажность, наличие в воздухе сероводорода, радона, повышенного количества углекислоты и т. д.). Ставится задача изучения условий труда персонала бальнеологических учреждений с целью создания научно-обоснованных санитарно-гигиенических нормативов и регламентирования условий труда.

Исполнители: Кафедры гигиены медвузов.

Проблема № 19

НАУЧНЫЕ ОСНОВЫ ВРАЧЕБНО-ФИЗКУЛЬТУРНОЙ РАБОТЫ

Врачебно-физкультурная работа имеет два основных раздела: 1) лечебная физкультура при различных заболеваниях, 2) врачебный контроль над здоровьем занимающихся физкультурой и спортом.

Научных работ по указанным разделам выполнено у нас в Союзе за предыдущие годы довольно много, однако материалы эти не обобщены; единых установок по ряду вопросов до сих пор не существует.

Необходимо, наряду с продолжением ведущихся работ, концентрировать особое внимание на еще не разработанных вопросах, применяя новые совершенные методы исследования, а также заняться обобщением накопленного опыта, чтобы подготовить соответствующие материалы для ускорения внедрения результатов этих работ в практику здравоохранения.

Одним из существенных препятствий для внедрения результатов научных работ по врачебному контролю и лечебной физкультуре в практику является отсутствие научно-обоснованной и проверенной системы их организации, а также системы подготовки кадров для осуществления этой работы в практике лечебно-профилактических учреждений.

Основными исполнителями научных работ по этой проблеме являются кафедры физического воспитания мединституты, кафедры лфк в институтах усовершенствования врачей, отделы лфк, имеющиеся в некоторых научно-исследовательских институтах, а также республиканские врачебно-физкультурные диспансеры.

1. Обоснование методики лечебной физкультуры у взрослых

Имеются научные работы по методике лфк при таких заболеваниях, как гипертония, болезни сердечно-сосудистой сис-

темы и опорно-двигательного аппарата, при последствиях травм. Требуется обобщение этих материалов и их критическая оценка. Наряду с этим, при ряде заболеваний методика лечебной физкультуры еще недостаточно разработана, как, например, при легочных заболеваниях не туберкулезной этиологии, заболеваниях желудочно-кишечного тракта, печени и ряде нервных заболеваний. В связи с широким развитием легочной хирургии, большое место в пятилетнем плане должно быть уделено обоснованию методики лфк в послеоперационном периоде с целью ускорения процесса восстановления.

Одним из существенных препятствий для внедрения лфк в лечебную практику является также отсутствие научно-обоснованной системы организации лфк при ее использовании в условиях клиник и больничных объединений, а также отсутствие обоснованной системы подготовки кадров врачей, методистов и медсестер, что должно быть осуществлено в ближайшую пятилетку.

Исполнители: МОНИКИ, ГИФ, Московский стоматологический, Челябинский, Свердловский, 1-й Московский, 2-й Московский, 1-й Ленинградский мединституты.

2. Обоснование методики лечебной физкультуры у детей

Несмотря на очевидность огромного значения лечебной физкультуры в детском возрасте, методика ее по отдельным заболеваниям в настоящее время еще недостаточно разработана. Лучше других разработаны вопросы применения лфк при ревматизме у детей, при остаточных явлениях после детского паралича и при нарушении осанки и искривлении позвоночника. Все эти материалы должны быть обобщены, дополнены исследованиями по изучению результатов применения наиболее современных методик и, после соответствующей апробации, переданы в практику.

Недостаточно изученными являются вопросы о применении лечебной физкультуры у детей при заболеваниях органов дыхания (верхние дыхательные пути, бронхиальная астма, пневмония и т. д.), вопрос о предупреждении остаточных явлений после детского полиомиелита в ранней стадии восстановительного периода, а также при костно-суставном туберкулезе. Ввиду особой важности сохранения нормальной двигательной функции ребенка, находящегося в больнице, следует подвергнуть соответствующему изучению и этот вопрос.

Исполнители: 2-й Московский медицинский институт, педиатрические факультеты всех медицинских институтов.

3. Динамическое медицинское наблюдение за влиянием занятий физкультурой и спортом на состояние здоровья и физическое развитие учащихся

Правильно поставленное физическое воспитание, несомненно, играет большую роль в деле улучшения здоровья и физического развития учащихся. По этому вопросу нет достаточно убедительных научных данных. Для разрешения этого вопроса необходимо проведение динамических наблюдений. Целью работы является сравнение данных о состоянии здоровья и физическом развитии учащихся, занимающихся и не занимающихся спортом.

Исполнители: 1-й и 2-й Московские, 1-й Ленинградский, Московский мед. стоматологический институт, Ростовский и Свердловский ВФД.

4. Обоснование показаний и дозировки занятий физкультурой и спортом в условиях школы и вуза для лиц, имеющих начальные формы хронических заболеваний

Огромное значение для выравнивания отклонений в физическом развитии и профилактики прогрессирования не резко выраженных хронических заболеваний и функциональных нарушений имеет правильное использование физического воспитания. Общая программа физического воспитания не может быть в полной мере применена к указанным группам учащихся. В настоящее время проведен ряд опытных работ, обосновывающих показания и дозировку занятий физкультурой и спортом с контингентами, относимыми к специальной группе. В течение ближайшей пятилетки должна быть уточнена методика таких занятий, основанная на длительных наблюдениях в течение ряда лет на одних и тех же учащихся.

Исполнители: Казанский ГИДУВ, Казанский ВФД, Чкаловский мединститут.

5. Обоснование показаний и дозировки занятий физкультурой и спортом лиц среднего и пожилого возраста в зависимости от состояния их здоровья

Значительная часть пожилых людей имеет ряд хронических заболеваний, не мешающих их трудовой деятельности, но требующих соответственного воздействия для предупреждения их дальнейшего развития. Зачастую еще неясно, какими видами физической культуры и спорта можно им заниматься, в какой дозировке и как осуществлять эти занятия. Литературные данные у нас и за рубежом по этому вопросу очень скудны и на-

учно недостаточно обоснованы. Работа должна проводиться в отношении здоровых лиц среднего и пожилого возраста совместно с институтами физической культуры, поликлиниками и санаториями.

Целью работы является организация системы физической культуры и спорта для лиц среднего и пожилого возраста и внедрение ее в практику.

Проблема № 20

**ПРОФИЛАКТИКА И ЛЕЧЕНИЕ
КАРИЕСА ЗУБОВ И АМФОДОНТОЗА**

Основной задачей является расширение работ по этиологии и патогенезу кариеса и амфодонтоза; часть работ будет иметь поисковый характер.

Исполнителями намечаются профильные и теоретические кафедры, а также некоторые общеклинические кафедры Московского медицинского стоматологического института и стоматологических факультетов мединститутков.

1. Анатомия и физиология тканей зуба и амфодонта

В целях изучения нормы, а также правильного понимания ряда патологических процессов, поражающих зуб и амфодонт, необходимо иметь материалы по анатомии и физиологии этих образований, полученные на основе новейших методов исследования. Особое внимание следует обратить на гистологическое и гистохимическое изучение развивающихся тканей, исследование состояния чувствительности полости рта, а также ее капиллярного кровоснабжения.

Исполнители: Московский медицинский стоматологический институт, стоматологические факультеты Калининского и Молотовского мединститутков.

2. Патология тканей зуба некариозного происхождения

Следует провести изучение таких патологических процессов, как стирание зубов, эрозия, флюороз, клиновидный дефект и некроз эмали, слабо изученных на уровне современных знаний.

Изучение этих патологических процессов, помимо клинических наблюдений, должно сопровождаться гистологическими и биохимическими исследованиями. Можно полагать, что указанные работы дадут возможность наметить пути профилактики и лечения этих патологических процессов.

Исполнители: Московский медицинский стоматологический институт, стоматологические факультеты Иркутского и Молотовского мединститутов.

3. Этиология и патогенез кариеса зубов

В опытах по созданию модели кариеса следует использовать результаты работ как отечественных, так и зарубежных авторов. При этом необходимо применение методов, приближающихся к жизненным условиям, например, в отношении использования диет, изменения количественного и качественного состава слюны, изучения роли микрофлоры и т. д.

Модель кариеса должна быть использована не только для выяснения анатомических изменений в зубе, но и для изучения изменений обменных процессов и новых методов лечения кариеса. Необходимо отметить важность исследования изменений обмена не только зуба и амфодонта, но также и других органов животного.

Процессы обмена в зубочелюстном аппарате изучены недостаточно. В последнее время применение методики радиоактивных изотопов внесло много нового для выяснения вопросов минерального обмена (кальция, фосфора и др.). Этот метод следует использовать и для изучения обмена белков. Исследования должны быть проведены как в здоровом зубе, так и при различных стадиях кариозного процесса. Одновременно должны изучаться и изменения в окружающих зуб тканях.

Проведенные в направлении изучения влияния патологических состояний организма на возникновение и течение кариеса зубов исследования отечественных и зарубежных авторов указывают на необходимость дополнительного сравнительного изучения динамики патологических процессов в тканях зуба при различных заболеваниях желудочно-кишечного тракта, эндокринной системы и др. Однократные наблюдения у амбулаторных больных не дают возможности выяснить динамику изменений в зубочелюстном аппарате, а также установить их связи с патологическим состоянием организма. Необходимо обратить особое внимание на обследование лиц, находящихся на лечении в стационарах, проводя не только клиническое изучение процесса, но используя и данные специальных, в том числе физиологических и биохимических исследований.

Исполнители: Московский медицинский стоматологический институт, стоматологические факультеты Калининского и Молотовского мединститутов.

4. Клиника и методы лечения кариеса зубов и его осложнений

а) В связи с тем, что начальные формы кариеса (и других заболеваний зуба) часто протекают бессимптомно, необходимо совершенствование методов ранней диагностики этих заболеваний. Следует использовать методы прижизненной окраски тканей, термоэстезиометрию, ультразвук, флюоресценцию и др. объективные методы с целью ранней дифференциальной диагностики.

При лечении кариеса препарирование твердых тканей является весьма ответственным моментом, от которого зависит долговечность пломбы. Необходимо пересмотреть существующие установки в отношении методики и техники препарирования с учетом возможности сокращения продолжительности формирования полости для пломбы при применении ультразвуковой установки.

Для выяснения характера влияния ультразвука на организм больного необходимы предварительные исследования на животных.

Кроме того, следует продолжить поисковые работы по обезболиванию тканей зуба при препарировании.

Исполнители: Московский мед. стоматологический институт, стоматологические факультеты Калининского, Молотовского, Иркутского мединститутов.

б) Длительность сохранения выполняющей кариозную полость пломбы зависит не только от методики и техники формирования полости, но и от качества пломбировочного материала. Поэтому, кроме изучения длительности сохранения пломб, следует продолжить работы по повышению прочности применяемых в стоматологии цемента и амальгам. Необходимо изучить отдаленные результаты применения вкладок из пластмассы, а также использования ультразвука для повышения стойкости обычного пломбировочного материала.

Исполнители: Московский медицинский стоматологический институт, стоматологическая поликлиника Ставропольского края, городские поликлиники Тулы, Свердловска, Челябинска и Чкалова.

в) Наряду с местным лечением кариозного процесса, необходимо изучить значение профилактических мероприятий общего характера, используя данные, полученные на основе изучения патогенеза кариеса. При разработке санационных мероприятий необходимо выяснение наиболее эффективной методики санации детей и взрослых, а также изучение эффективности работы передвижных стоматологических кабинетов.

Попытки излечения и сохранения воспаленной пульпы для обеспечения нормальной функции зуба и предупреждения раз-

вития околоверхушечных воспалительных процессов дают ободряющие результаты. Необходимо продолжить и расширить наблюдения в отношении применения пенциллина, биомицина, синтомицина и других антибиотиков с параллельной бактериологической, гистологической и клинической оценкой ближайших и отдаленных результатов эффективности такого лечения при различных формах острого и хронического пульпита. Вместе с тем, следует совершенствовать и другие способы лечения зубов с воспаленной пульпой в укороченные сроки (УКВ, ультразвук), а также продолжить работу по изучению способов быстрого расширения корневых каналов как механическим путем, так и с помощью химических средств.

Исполнители: Московский медицинский стоматологический институт, стоматологический факультет Молотовского медицинского института, стоматологические поликлиники Чкалова, Ставрополя и Москвы.

5. Этиология, патогенез и лечение амфодонтоза

Неотложной задачей является изыскание модели амфодонтоза, с использованием различных методов (микротравма, нарушение функции сосудистой и нервной системы, различные диеты, нарушения витаминного режима и др.). Необходимо рентгенологическое изучение твердых тканей зубо-челюстной системы и других отделов скелета, биохимические и другие исследования. Метод радиоактивных изотопов и радиоавтография также могут обеспечить получение ряда дополнительных данных.

При патолого-морфологическом изучении челюстей и зубов, а также органов экспериментальных животных, представляется важным проведение гистохимических исследований.

Применение клинического, рентгенологического, бактериологического и других методов исследований, а также капилляроскопии и термоэстезиометрии, не исключает изыскания новых и более совершенных методов диагностики амфодонтоза. Изучение в стационарных условиях обмена веществ у больных с начальными проявлениями амфодонтоза является исключительно важным.

Одним из ранних проявлений амфодонтоза являются склеротические изменения в прекапиллярах альвеолярного отростка, которые в известном периоде, повидимому, являются обратимыми; исходя из этого можно предполагать, что применение патогенетической терапии даст возможность задержать прогрессирование дистрофического процесса. Перспективными являются поиски в отношении витаминно- и физиотерапии амфодонтоза.

Выявление и лечение сопутствующих заболеваний должно входить в общий комплекс обследования и диспансерного обслуживания больных амфодонтозом, поскольку, помимо местного, при амфодонтозе должно проводиться и общее лечение патогенетического характера. В этом отношении следует учитывать данные, выявленные при получении модели амфодонтоза в эксперименте. С целью воздействия на дистрофические процессы, может быть рекомендовано применение биостимуляторов, витаминов и др.

Наряду с терапевтическим вмешательством, должны разрабатываться вопросы, связанные с хирургическим и ортопедическим лечением этого заболевания как в отношении уточнения показаний, так и характера и объема соответствующего вмешательства.

При всех видах лечения этого заболевания необходима проверка отдаленных результатов, подтвержденных неоднократным обследованием больного.

Исполнители: Московский медицинский стоматологический институт, стоматологические факультеты Молотовского, Иркутского и Калининского мединституты.

*Председатель Ученого Совета
Министерства Здравоохранения
РСФСР*

профессор Ф. В. Шебанов

О Г Л А В Л Е Н И Е

	Стр.
Научные основы организации советского здравоохранения . . .	5
Гигиенические нормативы и оздоровление населенных мест, гигиена труда в промышленности и сельском хозяйстве . . .	8
Охрана здоровья женщины, матери и новорожденного . . .	18
Охрана здоровья детей и подростков	22
Профилактика и лечение злокачественных новообразований	30
Профилактика и лечение туберкулеза	39
Профилактика и лечение важнейших инфекционных забо- леваний	45
Краевая патология и эпидемиология	58
Ионизирующее излучение и его применение в медицине . .	63
Профилактика и лечение ангины	71
Профилактика и лечение ревматизма	74
Профилактика и лечение важнейших внутренних заболеваний	77
Профилактика и лечение психических заболеваний	81
Профилактика и лечение кожных и венерических болезней	89
Профилактика и лечение глазных болезней	96
Профилактика (ствий травм	102
Изучение механизмов редств и изы-	108
Исследование новых	108
Применение ф те и изучение	112
курортных ре	112
Научные основы ты	119
Профилактика фодонтоза	123

Ответственный редактор Беликов Г. П.
Технический редактор Девельтов И. А.

Т 09247. Объем 8 печ. листов 60/92/16. Подписано к печати 6/X—56 г.
Типография КОИЗ, Москва, ул. Станиславского, 7. Тираж. 3000 экз.

Отпечатано с готового набора в типографии Госэнергиздата.
Москва, Шлюзовая наб., 10. Зак. 1533.

Page Denied

Т Р У Д Ы
ГОСУДАРСТВЕННОГО
НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОГО
И ПРОЕКТНОГО ИНСТИТУТА
АЗОТНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

ИИАН

V

ГОСХИМИЗДАТ
МОСКВА • 1956

1956

ГЛАВНОЕ УПРАВЛЕНИЕ АЗОТНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ МХП СССР

ТРУДЫ
ГОСУДАРСТВЕННОГО
НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОГО
И ПРОЕКТНОГО ИНСТИТУТА
АЗОТНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Выпуск V



ГОСУДАРСТВЕННОЕ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО
ХИМИЧЕСКОЙ ЛИТЕРАТУРЫ
МОСКВА 1956

Подготовка к печати пятого выпуска трудов ГИАП проведена под руководством редакционной коллегии в составе: заместителя директора института по научной части, кандидата технических наук *Ф. П. Ивановского* (председатель) и членов комиссии—главного инженера института *Б. П. Самарина*, профессора доктора химических наук *И. Р. Кричевского*, доктора технических наук *И. Ф. Голубева*, кандидата химических наук *А. И. Красильщикова*, кандидата технических наук *И. И. Гельперина*, начальника технического отдела *А. Г. Лобачева* и руководителя Отраслевого бюро технической информации ГИАП *А. Я. Крейсберга* (ответственный секретарь).

СОДЕРЖАНИЕ

I. Физико-химические исследования

<i>И. Р. Кричевский, Н. Е. Хазанова.</i> Критические явления	5
<i>П. Е. Большаков.</i> Смачиваемость твердых тел жидкостями в присутствии сжатых газов	40
<i>Д. С. Циклис, А. Н. Кофман.</i> Фазовые равновесия в системе медно-аммиачный раствор—окись углерода—двуокись углерода	54
<i>В. А. Клевке, Л. М. Конторович.</i> Физико-химические константы азотно-кислых солей	71

II. Кинетика и катализ

<i>А. Г. Лейбуш.</i> Об образовании углерода при конверсии метана с водяным паром и кислородом	86
<i>В. Д. Лившиц.</i> Влияние начального содержания аммиака в циркуляционном газе на производительность колонны синтеза	99
<i>Н. В. Добровольская, Б. П. Брунс.</i> Кинетика реакции взаимодействия окиси углерода с водяным паром на кобальтовом катализаторе	104
<i>В. Д. Лившиц, И. П. Сидоров.</i> Влияние паров смазочного масла на активность аммиачных катализаторов	120

III. Получение технологического газа

<i>М. А. Шполянский, А. Г. Лейбуш.</i> Получение водорода и смесей его с азотом и окисью углерода каталитическим взаимодействием алифатических углеводородов с водяным паром	126
--	-----

VI. Очистка газов

<i>Я. Д. Зельвенский, А. Н. Грузинцева.</i> Адсорбционная очистка коксового газа от органических сернистых соединений и тяжелых углеводородов (Сообщение второе)	193
<i>Я. Д. Зельвенский, С. Ю. Герчикова.</i> Очистка газов от органических сернистых соединений поглотителями на основе окиси цинка (Сообщение третье)	211
<i>И. Г. Саричвили, Я. Д. Зельвенский.</i> Очистка газов от органических сернистых соединений активированными глинами месторождений Грузинской ССР	239
<i>И. И. Гельперин, Л. Л. Рапопорт.</i> Отмывка окиси углерода жидким азотом	249

V. Азотные удобрения

<i>В. Е. Горфункель, Я. И. Кильман.</i> Получение растворов нитрит-нитрата кальция методом поглощения окислов азота из хвостовых нитрозных газов известковым молоком (Сообщение второе)	261
<i>А. Л. Шнейерсон, В. А. Клевке, М. А. Миниович.</i> О слеживаемости аммиачной селитры (Сообщение первое)	283
<i>Я. И. Кильман.</i> Исследование процесса получения известково-аммиачной селитры (Сообщение первое)	292

VI. Процессы и аппараты

<i>М. И. Копьев.</i> Азотирование серого чугуна с целью повышения его износостойкости	306
<i>И. Ф. Голубев, Н. В. Мещеряков, В. М. Олевский.</i> Роторные ректификационные колонки с турбулизацией жидкости и пара	316
<i>И. И. Гельперин.</i> Характеристика некоторых режимов работы агрегата разделения воздуха Г-6800	329
<i>Я. И. Кильман, М. К. Авилова, М. Н. Алексеева.</i> Выделение из растворов примесей с помощью диаммонийфосфата	332

VII. Электрохимия и коррозия

<i>А. И. Красильщиков, Л. М. Волčkова.</i> О механизме анодного выделения кислорода	343
<i>Т. Н. Белина, А. И. Красильщиков.</i> Электрохимические процессы окисления под давлением	356

VIII. Анализы и методика лабораторных исследований

<i>Ф. М. Рапопорт, П. А. Ходак, Т. И. Шатровская.</i> Определение влаги в газах, содержащих этиленовые углеводороды	364
---	-----

1. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

*Доктор хим. наук И. Р. КРИЧЕВСКИЙ,
кандидат хим. наук Н. Е. ХАЗАНОВА*

КРИТИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ

Экспериментальные данные в области критических явлений, полученные в последнее время, позволяют не только подтвердить справедливость классической теории, но и конкретизировать ее общие положения.

По Гиббсу¹—Столетову² критическое состояние (критическая фаза, по терминологии Гиббса) представляет собой конец двухфазного равновесия, когда обе равновесно сосуществующие фазы становятся тождественными. Эта краткая характеристика определяет сущность термодинамики критической фазы.

Для вывода основных уравнений критической фазы нет надобности знать, каким образом двухфазное равновесие заканчивается в этой фазе. Достаточно основываться на тех положениях, что критическая фаза как предельный случай двухфазного равновесия обладает всеми термодинамическими особенностями, присущими всякой равновесной двухфазной системе, и что равновесно сосуществующие фазы сливаются в критической точке в одну фазу¹.

Но для углубления и конкретизирования знаний о свойствах критической фазы необходимо детально исследовать вопрос о превращении равновесной двухфазной системы в гомогенную критическую фазу.

Термодинамика двухфазных равновесий в однокомпонентных и двухкомпонентных системах

Ограничимся для простоты обсуждением однокомпонентных и двухкомпонентных систем*.

Однокомпонентные системы. Запишем уравнение Клапейрона—Клаузиуса в следующем виде:

$$T \left(\frac{dP}{dT} \right)_{\text{сосущ.}} = \frac{E'' - E'}{V'' - V'} + P \quad (1)$$

где T —температура;
 P —давление;
 V —объем;

* Вывод уравнения будет даваться только в тех случаях, когда авторам не удалось найти его в литературе.

E —энергия; верхние индексы ' и '' обозначают фазы; нижний индекс «сосущ.» указывает на равновесное сосуществование двух фаз.

Когда двухфазная система находится вблизи критической точки* и, следовательно, $(E''-E')$ близко к нулю, можно разложить E'' в ряд Тейлора по степеням $(V''-V')$:

$$E'' = E' + \left(\frac{\partial E'}{\partial V'}\right)_T (V'' - V') + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 E'}{\partial V'^2}\right)_T (V'' - V')^2 + \dots \quad (2)$$

Такое разложение справедливо, естественно, только в случае правильности предположения, что фазы непрерывны и энергия является аналитической функцией от объема.

В дальнейшем сопоставление вычисленных значений с экспериментальными данными подтвердит возможность разложения энергии, а также и других термодинамических величин вблизи критической точки в ряд Тейлора.

По хорошо известному термодинамическому уравнению

$$\left(\frac{\partial E'}{\partial V'}\right)_T = T \left(\frac{\partial P'}{\partial T}\right)_{V'} - P' \quad (3)$$

Вблизи критической фазы объемы равновесно сосуществующих фаз симметричны по отношению к объему критической фазы

$$V'' - V' = 2(V_K - V') \quad (4)$$

Нижний индекс «к» обозначает критическую фазу. Комбинирование уравнений (1)–(4) дает**:

$$T \left(\frac{dP}{dT}\right)_{\text{сосущ.}} = T \left(\frac{\partial P'}{\partial T}\right)_{V'} + \left(\frac{\partial^2 E'}{\partial V'^2}\right)_T (V_K - V') \quad (5)$$

Для $(dP/dT)_{\text{сосущ.}}$ можно записать

$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_{\text{сосущ.}} = \left(\frac{\partial P'}{\partial T}\right)_{V'} + \left(\frac{\partial P'}{\partial V'}\right)_T \left(\frac{dV'}{dT}\right)_{\text{сосущ.}} \quad (6)$$

Из уравнений (5) и (6) следует

$$T \left(\frac{dV'}{dT}\right)_{\text{сосущ.}} = \left(\frac{\partial^2 E'}{\partial V'^2}\right)_T \frac{V_K - V'}{\left(\frac{\partial P'}{\partial V'}\right)_T} \quad (7)$$

или в эквивалентной форме

$$T \left(\frac{dV'}{dP}\right)_{\text{сосущ.}} = \left(\frac{\partial^2 E'}{\partial V'^2}\right)_T \left(\frac{dT}{dP}\right)_{\text{сосущ.}} \frac{V_K - V'}{\left(\frac{\partial P'}{\partial V'}\right)_T} \quad (8)$$

* Равновесие жидкость—пар является единственным из двухфазных равновесий в однокомпонентной системе, которое заканчивается критической точкой.

** P' равно P .

Уравнения (7) и (8) являются справедливыми вблизи критической точки и в ней самой и устанавливают зависимость между изменениями системы в двухфазном и однофазном состояниях, примыкающих к пограничной кривой.

На пограничной кривой равновесия жидкость—пар $(dV'/dT)_{\text{сосущ.}}$ и $(V_k - V')$ всегда имеют одинаковые знаки. Поэтому по уравнению (7) знак $(\partial^2 E' / \partial V'^2)_T$ вблизи критической точки и в ней самой должен совпадать со знаком $(\partial P' / \partial V')_T$. Последняя же производная всегда имеет отрицательное значение.

Согласно классической теории критических явлений для критической фазы, заканчивающей равновесие жидкость—пар в однокомпонентных системах, первая производная от давления по объему при постоянной температуре (критической) равна нулю. По условию механической стабильности системы в критической точке и вторая производная от давления по объему должна быть обязательно равна нулю (что подтверждается и экспериментальными данными). Отличие от нуля может начаться не раньше чем с третьей производной¹.

Справедливости классической теории, конечно, не противоречило бы превращение и третьей производной в нуль. Но тогда по тому же условию механической стабильности системы обязательно должна равняться нулю и четвертая производная, а отличной от нуля может быть пятая производная и т. д. Поэтому для критической изотермы $P-V$ должно быть справедливым уравнение (в предположении, что критическая изотерма является аналитической кривой)

$$P - P_k \sim (V_k - V)^m; \quad (T = T_k) \quad (9)$$

Показатель степени m обязательно должен быть нечетным числом и не меньшим трех.

Экспериментальные данные свидетельствуют, что для критической фазы, заканчивающей равновесие жидкость—пар, $(\partial^2 E / \partial V^2)_{T,k}$ имеет отличное от нуля конечное значение³. Равным образом и $(dP/dT)_{\text{сосущ.}}$ для этой фазы имеет отличное от нуля конечное значение⁴. Тогда из уравнений (7) и (9) следует, что вблизи критической точки равновесия жидкость—пар в однокомпонентных системах пограничная кривая объем—давление выражается уравнением

$$P - P_k \sim (V_k - V')^{m-1} \quad (10)$$

а пограничная кривая объем—температура—уравнением

$$T - T_k \sim (V_k - V')^{m-1} \quad (11)$$

Таким образом, пограничные кривые являются кривыми обязательно четного порядка.

Из уравнений (9) и (10) следует очевидный в физическом отношении факт, что критическая изотерма $P-V$ и пограничная кривая $P-V$ в критической точке касаются, но не пересекаются,

так как порядок соприкосновения этих кривых всегда нечетный*. По этой же причине в критической точке касаются, но не пересекаются критическая изобара $T-V$ и пограничная кривая $T-V$.

Двухкомпонентные системы. Изменение состава одной из фаз при изменении температуры при постоянном давлении и равновесном сосуществовании с другой фазой передается уравнением⁶

$$\left(\frac{\partial N_2'}{\partial T}\right)_{P, \text{ сосущ.}} = \frac{N_1'}{T \left(\frac{\partial \mu_2'}{\partial N_2'}\right)_{T, P}} \left[\left(\frac{\partial H'}{\partial N_2'}\right)_{P, T} - \frac{H'' - H'}{N_2'' - N_2'} \right] \quad (12)$$

где N —мольная доля компонента;

μ —химический потенциал компонента;

H —мольное теплосодержание фазы; нижние индексы 1 и 2 обозначают компоненты.

Изменение состава фаз в зависимости от давления при постоянной температуре передается уравнением⁶

$$\left(\frac{\partial N_2'}{\partial P}\right)_{T, \text{ сосущ.}} = - \frac{N_1'}{\left(\frac{\partial \mu_2'}{\partial N_2'}\right)_{P, T}} \left[\left(\frac{\partial v'}{\partial N_2'}\right)_{P, T} - \frac{v'' - v'}{N_2'' - N_2'} \right] \quad (13)$$

где v —мольный объем фазы.

Когда двухфазная система находится вблизи критической точки** и, следовательно, $(H'' - H')$ и $(v'' - v')$ близки к нулю, можно разложить H'' и v'' в ряд Тейлора по степеням $(N_2'' - N_2')$

$$H'' = H' + \left(\frac{\partial H'}{\partial N_2'}\right)_{P, T} (N_2'' - N_2') + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 H'}{\partial N_2'^2}\right)_{P, T} (N_2'' - N_2')^2 + \dots \quad (14)$$

$$v'' = v' + \left(\frac{\partial v'}{\partial N_2'}\right)_{P, T} (N_2'' - N_2') + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 v'}{\partial N_2'^2}\right)_{P, T} (N_2'' - N_2')^2 + \dots \quad (15)$$

Вблизи критической фазы N_2'' и N_2' симметричны по отношению к $N_{2, \kappa}$

$$N_2'' - N_2' = 2(N_{2, \kappa} - N_2') \quad (16)$$

Из уравнений (12) и (16) тогда следует⁷

$$\left(\frac{\partial N_2'}{\partial T}\right)_{P, \text{ сосущ.}} = - \frac{N_1' (N_{2, \kappa} - N_2')}{T \left(\frac{\partial \mu_2'}{\partial N_2'}\right)_{P, T}} \left(\frac{\partial^2 H'}{\partial N_2'^2}\right)_{P, T} \quad (17)$$

$$\left(\frac{\partial N_2'}{\partial P}\right)_{T, \text{ сосущ.}} = \frac{N_1' (N_{2, \kappa} - N_2')}{\left(\frac{\partial \mu_2'}{\partial N_2'}\right)_{P, T}} \left(\frac{\partial^2 v'}{\partial N_2'^2}\right)_{P, T} \quad (18)$$

* О порядке соприкосновения кривых см., например,⁵.

** В двухкомпонентной системе могут заканчиваться в критической точке равновесия жидкость—пар, жидкость—жидкость, газ—газ и кристалл—кристалл, если оба кристаллических раствора имеют одну и ту же кристаллическую решетку.

Уравнения (17) и (18) справедливы вблизи критической точки и в ней самой и, подобно уравнениям (7) и (8) для однокомпонентных систем, устанавливают зависимость между изменениями системы в двухфазном и однофазном состояниях, примыкающих к пограничной кривой.

Если условиться понимать под фазой ' такую фазу, у которой $N_2' < N_{2,к}$, то знак $(\partial^2 H' / \partial N_2'^2)_{P,T}$ должен быть по уравнению (17) всегда противоположен знаку $(\partial N_2' / \partial T)_{P, \text{сосущ.}}$, так как $(\partial \mu_2' / \partial N_2')_{P,T}$ всегда имеет положительное значение. Поэтому у систем с верхней критической температурой $(\partial^2 H' / \partial N_2'^2)_{P,T}$ имеет вблизи критической точки и в ней самой отрицательное значение, а у систем с нижней критической температурой — положительное значение.

Из уравнения (18) следует, что у систем с верхним критическим давлением $(\partial^2 v' / \partial N_2'^2)_{P,T}$ имеет положительное значение вблизи критической точки и в ней самой, а у систем с нижним критическим давлением — отрицательное значение. Только в так называемой двойной гомогенной критической точке^{4, 8} $(\partial^2 v / \partial N_2^2)_{P,T,к}$ равно нулю⁴, так как двойная гомогенная точка представляет собой слияние двух критических точек: критической точки равновесия жидкость — пар с верхним критическим давлением и критической точки равновесия газ — газ с нижним критическим давлением.

Согласно классической теории критических явлений для критических фаз, заканчивающих двухфазные равновесия в двухкомпонентных системах, первая производная от химического потенциала компонента по мольной доле компонента при постоянном давлении и температуре (критических) равна нулю. По условию химической стабильности системы в критической точке должна быть обязательно равна нулю (что подтверждается и экспериментальными данными) и вторая производная химического потенциала компонента по мольной доле компонента.

Отличие от нуля может начаться не раньше чем с третьей производной¹. Справедливости классической теории, конечно, не противоречило бы превращение и третьей производной в нуль. Но тогда, по условию химической стабильности системы, обязательно должна равняться нулю и четвертая производная и может быть отличной от нуля пятая производная и т. д. Поэтому для критической изобары и изотермы $\mu_2 - N_2$ должно быть справедливым уравнение

$$\mu_2 - \mu_{2,к} \sim (N_{2,к} - N_2)^r; \quad (P = P_k; \quad T = T_k) \quad (19)$$

Показатель степени r обязательно должен быть нечетным числом и не меньшим трех.

Экспериментальные данные свидетельствуют о том, что для критических фаз, заканчивающих двухфазные равновесия в двухкомпонентных системах, вторая производная от мольного теплового содержания и вторая производная от мольного объема в обоих случаях по мольной доле компонента при постоянных давлении

и температуре имеют отличные от нуля (за исключением $(\partial^2 v / \partial N_2^2)_{P, T, k}$ для двойной гомогенной точки) конечные значения*. Из уравнений (17)—(19) тогда следует, что вблизи критической точки, заканчивающей двухфазное равновесие в двухкомпонентных системах, пограничная изобара $T-N_2$ должна выражаться уравнением

$$T - T_k \sim (N_{2, k} - N_2')^{r-1}; \quad (P = P_k) \quad (20)$$

а пограничная изотерма $P-N_2$ уравнением

$$P - P_k \sim (N_{2, k} - N_2')^{r-1}; \quad (T = T_k) \quad (21)$$

Уравнения (7) и (8) для однокомпонентных систем и уравнения (17) и (18) для двухкомпонентных систем устанавливают зависимость между изменениями системы (вблизи критической точки) в двухфазном и однофазном состояниях. Поэтому для практического применения уравнений необходимо располагать данными, предоставляемыми экспериментом об одном из этих состояний. Принципиально в качестве первичных следует предпочесть данные о двухфазном состоянии. Критическая фаза представляет собой конец двухфазного равновесия, когда обе равновесно сосуществующие фазы становятся тождественными, и познание критической фазы будет тем глубже, чем понятнее будет ее возникновение из двухфазной системы. Но экспериментальное исследование двухфазного равновесия вблизи критической точки известными методами являлось очень трудным и давало весьма сомнительные результаты, вызвавшие большие разногласия во взглядах на сущность критической фазы. Вопрос мог быть решен только путем применения новых экспериментальных методов исследования критических явлений.

Скачкообразное изменение свойств при пересечении пограничных кривых в однокомпонентных и двухкомпонентных системах

Такая величина, как, например, теплосодержание, является свойством системы. Свойством системы является и такая величина, как, например, производная от теплосодержания по температуре при постоянном давлении (теплоемкость при постоянном давлении). Но эти два свойства могут обнаруживать при некоторых условиях существенные различия. Во всех случаях, с какой бы стороны (например, со стороны более высоких или более низких температур) ни подходить к данному состоянию, для теплосодержания будет получаться одно и то же значение.

Для производной же от теплосодержания по температуре при постоянном давлении независимость значения производной от

* Примеры см.^{8, 9}.

направления подхода к данному состоянию имеет место не во всех случаях. Пусть система (двухкомпонентная) в данном состоянии находится на пограничной кривой, отделяющей двухфазную область от однофазной. Пусть двухфазная область лежит от пограничной кривой в сторону более низких, а однофазная—в сторону более высоких температур. Тогда при подходе к какой-нибудь точке пограничной кривой со стороны более низких температур изменение теплосодержания системы будет происходить не только вследствие изменения температуры, но и вследствие вызываемого изменением температуры перераспределения компонентов между фазами. При подходе же к прежней точке пограничной кривой со стороны более высоких температур (в однофазной области) изменение теплосодержания вызывается уже только изменением температуры и для производной получится уже другое значение. Итак, при пересечении пограничной кривой значение производной от теплосодержания по температуре при постоянном давлении меняется скачком. Само теплосодержание меняется, конечно, непрерывно,—только в точке пересечения пограничной кривой появляется перелом на кривой теплосодержание—температура. Так как значение теплоемкости в гетерогенной области связано с условиями перераспределения компонентов между фазами, что, в свою очередь, зависит от формы пограничной кривой, то по значению скачка теплоемкости при пересечении пограничной кривой можно судить о форме пограничной кривой.

Однокомпонентные системы. Пусть один моль вещества равномерно распределен между жидкой ' и паровой " фазами. Пусть общий мольный объем системы при температуре T будет равен v . Мольные объемы равномерно сосуществующих фаз равны при этой температуре соответственно v' и v'' . Тогда в жидкой фазе находятся $(v''-v)/(v''-v')$ молей, а в паровой— $(v-v')/(v''-v')$ молей. Общая мольная энергия двухфазной системы тогда равна

$$E_{\text{гет.}} = \frac{v''-v}{v''-v'} E' + \frac{v-v'}{v''-v'} E'' \quad (22)$$

Нижний индекс «гет.» обозначает гетерогенное состояние системы, а далее примененный индекс «гом.»—ее гомогенное состояние.

Уравнение (22) составлено в предположении, что энергия гетерогенной системы аддитивно складывается из энергий равномерно сосуществующих фаз. Так как вблизи критической точки происходит сильное взаимное диспергирование сосуществующих фаз, то возникает вопрос, следует ли пренебрегать [как это сделано в уравнении (22)] влиянием поверхностной энергии на общую энергию системы, находящейся вблизи критической точки. Сопоставление вычисленных значений с экспериментально определенными подтвердит возможность применения уравнения (22).

Дифференцирование уравнения (22) по температуре при постоянном общем объеме гетерогенной системы и при условии равновесного сосуществования жидкой и паровой фаз дает

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial E_{\text{гет.}}}{\partial T} \right)_v &= \left[\left(\frac{\partial E'}{\partial T} \right)_{v'} + \left(\frac{\partial E'}{\partial v'} \right)_T \left(\frac{dv'}{dT} \right)_{\text{сосущ.}} \right] \frac{v'' - v}{v'' - v'} + \\ &+ E' \frac{(v'' - v') \left(\frac{dv''}{dT} \right)_{\text{сосущ.}} - (v'' - v) \left[\left(\frac{dv''}{dT} \right)_{\text{сосущ.}} - \left(\frac{dv'}{dT} \right)_{\text{сосущ.}} \right]}{(v'' - v')^2} + \\ &+ \left[\left(\frac{\partial E''}{\partial T} \right)_{v''} + \left(\frac{\partial E''}{\partial v''} \right)_T \left(\frac{dv''}{dT} \right)_{\text{сосущ.}} \right] \frac{v - v'}{v'' - v'} - \\ &- E'' \frac{(v'' - v') \left(\frac{dv'}{dT} \right)_{\text{сосущ.}} + (v - v') \left[\left(\frac{dv''}{dT} \right)_{\text{сосущ.}} - \left(\frac{dv'}{dT} \right)_{\text{сосущ.}} \right]}{(v'' - v')^2} \quad (23)^* \end{aligned}$$

При какой-то температуре будет пересечена пограничная кривая, например, на ветви жидкой фазы'.

Тогда

$$v = v' \quad (24)$$

и уравнение (23) значительно упростится:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial E_{\text{гет.}}}{\partial T} \right)_{v'} - \left(\frac{\partial E_{\text{гом.}}}{\partial T} \right)_{v'} &= c_{v', \text{ гет.}} - c_{v', \text{ гом.}} = \\ &= \left[\left(\frac{\partial E'}{\partial v'} \right)_T - \frac{E'' - E'}{v'' - v'} \right] \left(\frac{dv'}{dT} \right)_{\text{сосущ.}} \quad (25) \end{aligned}$$

где c_v — мольная теплоемкость при постоянном объеме.

Уравнение (25) и есть уравнение для скачка c_v при пересечении пограничной кривой в том месте, где мольный объем сосуществующей фазы равен v' .

Когда пограничная кривая пересекается вблизи критической точки, можно воспользоваться уравнениями (2) и (4). Тогда уравнение (25) примет вид:

$$c_{v', \text{ гет.}} - c_{v', \text{ гом.}} = - \left(\frac{\partial^2 E'}{\partial v'^2} \right)_T (v_k - v') \left(\frac{dv'}{dT} \right)_{\text{сосущ.}} \quad (26)$$

Уравнение (26) справедливо только вблизи критической точки и в самой критической точке. Но в критической точке правая часть уравнения превращается в неопределенность, так как $(v_k - v')$ стремится к нулю, а $(dv'/dT)_{\text{сосущ.}}$ — к бесконечности

$$c_{v, \text{ гет., к}} - c_{v, \text{ гом., к}} = - \left(\frac{\partial^2 E}{\partial v^2} \right)_{T, \text{ к}} \lim_{v' \rightarrow v_k} (v_k - v') \left(\frac{dv'}{dT} \right)_{\text{сосущ.}} \quad (27)$$

Напоминаем, что $\left(\frac{\partial^2 E}{\partial v^2} \right)_{T, \text{ к}}$ отлично от нуля.

* В правой части уравнения (23) у всех производных от E' и E'' для сокращения записи опущен нижний индекс «гом.».

Из уравнения (27) видно, что скачок c_v в критической точке, заканчивающей равновесие жидкость—пар в однокомпонентной системе, связан с формой пограничной кривой $T—v$ вблизи критической точки. Если пограничная кривая $T—v$ является вблизи критической точки параболой второй степени

$$(v_k - v')^2 = 2\alpha(T_k - T) \quad (28)$$

(α —параметр параболы), то вблизи критической точки и в ней самой

$$(v_k - v') \left(\frac{dv'}{dT} \right)_{\text{сосуц.}} = \alpha \quad (29)$$

В этом случае скачок c_v должен иметь конечное значение при пересечении пограничной кривой в критической точке

$$c_{v, \text{ гет., к}} - c_{v, \text{ гом., к}} = - \left(\frac{\partial^2 E}{\partial v^2} \right)_{T, \text{ к}} \alpha \quad (30)$$

Вблизи критической точки скачок c_v выразится уравнением

$$c_{v', \text{ гет.}} - c_{v', \text{ гом.}} = - \left(\frac{\partial^2 E'}{\partial v'^2} \right)_T \alpha \quad (31)$$

Производная $(\partial^2 E' / \partial v'^2)_T$ всегда имеет, как указывалось, отрицательное значение вблизи критической точки и в ней самой. Поэтому уравнения (30) и (31) должны давать положительное значение для скачка c_v .

Если пограничная кривая $T—v$ является вблизи критической точки параболой с более высокой, чем второй, степенью (но обязательно четной), то предел в уравнении (27) равен бесконечности и скачок c_v в критической точке стремится к плюс бесконечности.

Математически возможен еще случай превращения предела в уравнении (27) в нуль. Для этого показатель степени в уравнении (11) должен быть дробным числом, большим единицы и меньшим двух. Но тогда показатель степени в уравнении (9) тоже будет дробным числом, большим двух и меньшим трех. При таком значении показателя степени ни третья производная от давления по объему при постоянной температуре, ни все последующие производные не могут иметь отличного от нуля конечного значения в критической точке, а будут превращаться в бесконечность. Поэтому последний случай не имеет физического смысла.

Таким образом, достаточно установить, какое значение—конечное или бесконечно большое—имеет скачок теплоемкости при постоянном объеме в критической точке, чтобы однозначно ответить на вопрос о том, какую форму (кривая второй или более высокой четной степени) имеет пограничная кривая для равновесия жидкость—пар вблизи критической точки. Эта связь между скачком c_v и формой пограничной кривой позволяет, следовательно,

применить новый метод экспериментального исследования критической фазы и состояния системы вблизи критической точки. Этот метод обладает, по сравнению с применяемыми до сих пор, тем преимуществом, что получаемые результаты могут быть однозначно истолкованы.

Экспериментальный материал, по которому можно было бы установить, какое же значение (конечное или бесконечно большое) имеет скачок c_v при пересечении пограничной кривой в критической точке, заканчивающей равновесие жидкость—пар в одноком-

Таблица 1
Теплоемкость при постоянном объеме двуокиси углерода

t , °C	ρ , ед. Амага	c_v , гом.	c_v , гет.	Δc_v
		кал/°C моль		
26,74	135,0	13,5	58	44
30,52	185,3	17	52	35
31,04	230,2	20	52	32
30,92	269,6	18	47	29
27,42	338,8	13	33	20

понентной системе, к сожалению, ограничивается двумя системами—этиленом^{11, 12} и двуокисью углерода¹³. Вторая система исследована более подробно, чем первая, и для нее определены значения c_v в гомогенной и гетерогенной областях при плот-

ностях, больших и меньших критической плотности (табл. 1).

В табл. 1 величина ρ означает среднюю плотность системы, а t —температуру, при которой пересекается пограничная кривая при данной плотности. Зависимость между ρ и t установлена в работе¹⁴.

Просмотр данных работы¹³ показал, что в некоторых опытах определение теплоемкости начиналось в гетерогенной области и заканчивалось в гомогенной. Естественно, что в этих опытах для c_v получалось значение, промежуточное между значениями $c_{v, \text{гом.}}$ и $c_{v, \text{гет.}}$. Полученные результаты создали у авторов этого хорошего экспериментального исследования иллюзию, что теплоемкость меняется не скачком, а лишь резко, но непрерывно возрастает. Однако если по этим промежуточным значениям для c_v и по значению c_v для гомогенной области вычислить c_v для гетерогенной области, то можно убедиться в том, что теплоемкость при постоянном объеме меняется при пересечении пограничной кривой скачком. Значения c_v для гомогенной области мы откладывали на график против температуры и экстраполировали на температуру пересечения пограничной кривой. Полученное значение для $c_{v, \text{гом.}}$ при последней температуре приведено в табл. 1 (столбец 3). Далее, по промежуточному значению c_v (данные работы¹³) и найденному значению $c_{v, \text{гом.}}$ можно вычислить значение $c_{v, \text{гет.}}$ для интервала температур от начальной температуры опыта до температуры пересечения пограничной кривой. Откладывая эти значения на график против температуры и экстраполируя кривую на температуру пересечения пограничной кривой, определяют $c_{v, \text{гет.}}$ для этой последней температуры (столбец 4, табл. 1). В столбце 5 приведены

вычисленные по найденным значениям $c_{v, \text{гом.}}$ и $c_{v, \text{гет.}}$ скачки теплоемкости ($c_{v, \text{гет.}} - c_{v, \text{гом.}} = \Delta c_v$) при пересечении пограничной кривой.

Табл. 1, а также рис. 1 свидетельствуют о том, что скачок c_v при пересечении пограничной кривой в критической точке имеет конечное положительное значение.

Следовательно, пограничная кривая $T-v$ (равным образом $P-v$) является вблизи критической точки параболой второй степени.

Значение скачка c_v при пересечении пограничной кривой в критической точке ничем не выделяется среди прочих значений этого скачка при пересечении пограничной кривой в других местах по обе стороны от критической точки. В частности, кривая скачок—плотность не имеет в критической точке экстремума (рис. 1).

Выясним условия, при которых кривая скачок—плотность не имеет экстремума в критической точке. Дифференцирование уравнения (31) по объему вдоль пограничной кривой дает:

$$\left[\frac{d(c_{v', \text{гет.}} - c_{v', \text{гом.}})}{dv'} \right]_{\text{сосущ.}} = -\alpha \left[\left(\frac{\partial^3 E'}{\partial v'^3} \right)_T + \frac{\partial^3 E'}{\partial T \partial v'^2} \left(\frac{dT}{dv'} \right)_{\text{сосущ.}} \right] \quad (32)$$

В критической точке $(dT/dv)_{\text{сосущ.}, \text{к}}$ равно нулю, и для отсутствия экстремума необходимо, чтобы $(\partial^3 E / \partial v^3)_{T, \text{к}}$ было отлично от нуля.

Данные работы¹³ позволяют сделать еще один вывод. Чем ближе плотность двуокиси углерода к критической плотности, тем круче кривая $c_{v, \text{гет.}} - T$ подходит к температуре пограничной кривой. Создается впечатление, что при плотности 230,2 единицы Амага (критическая плотность 236,7 ед. Амага¹⁴) кривая подходит к температуре пограничной кривой с вертикальной касательной (рис. 2). Докажем, что при критической плотности так и должно быть. Прямой ход доказательства состоял бы в дифференцировании уравнения (23) по температуре при постоянном общем объеме системы, но был бы связан с необходимостью выписывания многочисленных и длинных производных. Поэтому, чтобы упростить вычисления, найдем выражение для $c_{v, \text{гет.}}$, когда общий объем двухфазной системы равен критическому объему и система находится вблизи критической точки. При этих условиях

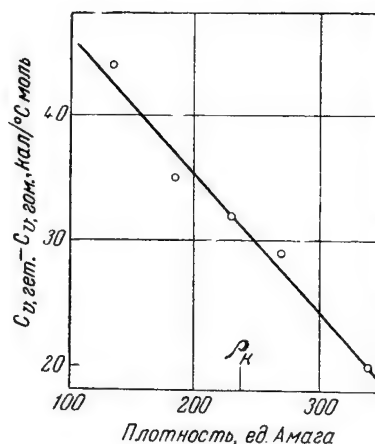


Рис. 1. Скачок c_v при пересечении пограничной кривой у двуокиси углерода.

моль вещества поровну распределен между жидкой и паровой фазами

$$E_{\text{гет.}} = \frac{1}{2} (E' + E'') \quad (33)$$

Продифференцируем уравнение (33) по температуре при постоянном общем объеме при равновесном сосуществовании фаз

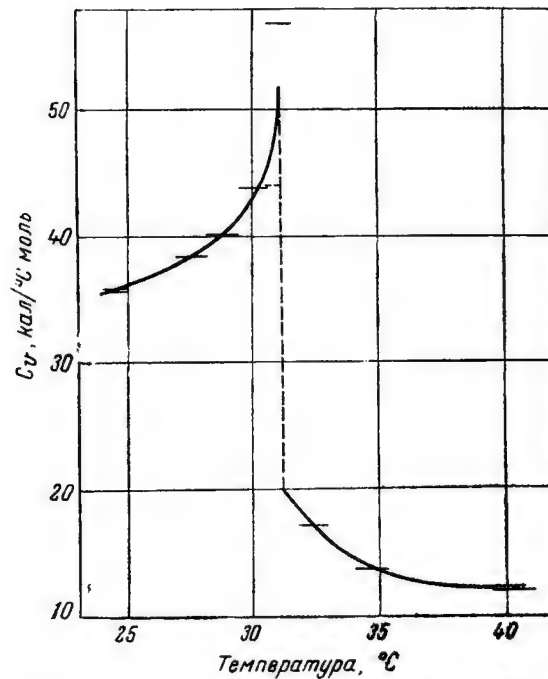


Рис. 2. Скачок C_v у двуокиси углерода при плотности, равной 230,2 ед. Амага.

и примем во внимание, что вблизи критической точки по условию симметрии пограничной кривой

$$\left(\frac{dv'}{dT} \right)_{\text{сосущ.}} = - \left(\frac{dv''}{dT} \right)_{\text{сосущ.}} \quad (34)$$

Тогда

$$c_{v, \text{гет.}} = \frac{1}{2} (c_{v'} - c_{v''}) + \frac{1}{2} \left[\left(\frac{\partial E'}{\partial v'} \right)_T - \left(\frac{\partial E''}{\partial v''} \right)_T \right] \left(\frac{dv'}{dT} \right)_{\text{сосущ.}} \quad (35)$$

Разложим $c_{v''}$ и $(\partial E''/\partial v'')_T$ в ряд Тейлора по степеням $(v'' - v')$:

$$c_{v''} = c_{v'} + \left(\frac{\partial c_{v'}}{\partial v'} \right)_T (v'' - v') \quad (36)$$

$$\left(\frac{\partial E''}{\partial v''} \right)_T = \left(\frac{\partial E'}{\partial v'} \right)_T + \left(\frac{\partial^2 E'}{\partial v'^2} \right)_T (v'' - v') \quad (37)$$

Из уравнений (35)—(37) и уравнения (4) получаем:

$$c_{v_k, \text{гет.}} = c'_{v'} + \left(\frac{\partial c'_{v'}}{\partial v'} \right)_T (v_k - v') - \left(\frac{\partial^2 E'}{\partial v'^2} \right)_T (v_k - v') \left(\frac{dv'}{dT} \right)_{\text{сосущ.}} \quad (38)$$

Применяя уравнение (29), получаем выражение для $c_{v_k, \text{гет.}}$:

$$c_{v_k, \text{гет.}} = c'_{v'} + \left(\frac{\partial c'_{v'}}{\partial v'} \right)_T (v_k - v') - \left(\frac{\partial^2 E'}{\partial v'^2} \right)_T \alpha \quad (39)$$

Дифференцирование уравнения (39) по температуре при постоянном объеме дает

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial c_{v_k, \text{гет.}}}{\partial T} \right)_v &= \left(\frac{\partial c'_{v'}}{\partial T} \right)_{v'} + \left(\frac{\partial c'_{v'}}{\partial v'} \right)_T \left(\frac{dv'}{dT} \right)_{\text{сосущ.}} + \\ &+ \left[\frac{\partial^2 c'_{v'}}{\partial T \partial v'} + \left(\frac{\partial^2 c'_{v'}}{\partial v'^2} \right)_T \left(\frac{dv'}{dT} \right)_{\text{сосущ.}} \right] (v_k - v') - \\ &- \left(\frac{\partial c'_{v'}}{\partial v'} \right)_T \left(\frac{dv'}{dT} \right)_{\text{сосущ.}} - \left[\frac{\partial^3 E'}{\partial T \partial v'^2} + \left(\frac{\partial^3 E'}{\partial v'^3} \right)_T \left(\frac{dv'}{dT} \right)_{\text{сосущ.}} \right] \alpha \quad (40) \end{aligned}$$

После упрощений получаем:

$$\left(\frac{\partial c_{v_k, \text{гет.}}}{\partial T} \right)_v = \left(\frac{\partial c'_{v'}}{\partial T} \right)_{v'} + \frac{\partial^2 c'_{v'}}{\partial v' \partial T} (v_k - v') - \alpha \frac{\partial^3 E'}{\partial v'^3} \left(\frac{dv'}{dT} \right)_{\text{сосущ.}} \quad (41)$$

Когда температура стремится к критической температуре, последний член правой части уравнения (41) стремится к бесконечности* и $(\partial c_{v_k, \text{гет.}} / \partial T)_{v_k}$ превращается при критической температуре в бесконечность.

Уравнение (30) позволяет вычислить значение скачка c_v при пересечении пограничной кривой в критической точке, если известны значения $(\partial^2 E' / \partial v'^2)_{T, k}$ и α .

В литературе имеются вычисленные по данным $P-v-T^{15}$ значения для энергии двуокиси углерода³ как функции объема при различных температурах, в том числе и для критической температуры (31,04°).

Методом численного дифференцирования нами было найдено, что

$$\left(\frac{\partial^2 E}{\partial v^2} \right)_{T, k} \approx 0,1 \text{ кал} \cdot \text{см}^{-6} \cdot \text{моль}$$

* $\lim (dv'/dT)_{\text{сосущ.}} \rightarrow \infty$, а значение $\left(\frac{\partial^3 E'}{\partial v'^3} \right)_{T, k}$ отлично от нуля.

Значение параметра параболы α было оценено по данным для пограничной кривой $T-v$ ¹⁴

$$\alpha \approx 700 \text{ см}^6 \cdot \text{моль}^{-2} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$$

Тогда по уравнению (30)

$$c_{v, \text{ гет. к}} - c_{v, \text{ гом. к}} \approx 70 \text{ кал} \cdot ^\circ\text{C}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$$

вместо $\sim 33 \text{ кал} \cdot ^\circ\text{C}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$, определенных экспериментально (см. рис. 1).

Расхождение в значениях скачка c_v обусловлено ошибкой в значении α . Голландские исследователи¹⁴ не учитывали влияния силы тяжести на форму пограничной кривой вблизи критической точки. Вопрос этот в последнее время экспериментально исследован канадскими учеными¹⁶. Из этой работы следует, что значение параметра параболы α при учете влияния силы тяжести на форму пограничной кривой должно быть значительно меньшим, чем без этого учета. Поэтому вычисленное по уравнению (30) значение скачка и получилось больше экспериментально определенного значения.

Для этилена^{11, 12} теплоемкость при постоянном объеме в гомогенной и гетерогенной областях определена только при одной плотности, незначительно превышающей критическую. И в этом случае скачок c_v при пересечении пограничной кривой имеет положительное конечное значение. Кривая $c_{v, \text{ к. гет.}} - T$ тоже подходит к критической температуре с вертикальной касательной*.

Итак, экспериментальные данные о скачке c_v для двуокиси углерода и этилена свидетельствуют о том, что пограничные кривые $T-v$ ($P-v$) у этих систем являются вблизи критической точки параболлами второй степени. Тогда из уравнения (7) следует, что показатель степени m в уравнении (9) равен трем, и в критической точке третья производная от давления по объему при постоянной температуре отлична от нуля.

Экспериментальные данные $P-v-T$ должны обладать огромной, пока крайне трудно достижимой точностью, чтобы по ним можно было с достоверностью установить, отлична ли от нуля производная $(\partial^3 P / \partial v^3)_{T, \text{ к}}$ или равна ему. Если иметь в виду только данные $P-v-T$, то Л. Д. Ландау и Е. М. Лифшиц¹⁷ правы, когда указывают на отсутствие достоверных доказательств об отличии $(\partial^3 P / \partial v^3)_{T, \text{ к}}$ от нуля. Но при отличном от нуля значении производной $(\partial^2 E / \partial v^2)_{T, \text{ к}}$ и при конечном значении скачка c_v при пересечении пограничной кривой в критической точке не может уже быть сомнений, что производная $(\partial^3 P / \partial v^3)_{T, \text{ к}}$ отлична от нуля.

* Некоторые опыты с этиленом начинались в гетерогенной области и заканчивались в гомогенной. Поэтому пришлось внести в экспериментальные данные поправки, о которых говорилось в случае с двуокисью углерода.

Уравнения (7) и (30) позволяют вычислить значение коэффициента пропорциональности (обозначим его через β) между $P - P_k$ и $(V_k - V)^3$ в уравнении (9)

$$\beta = - \frac{\left(\frac{\partial^2 E}{\partial v^2} \right)_{T, k}}{3T_k \alpha} = \frac{\left(\frac{\partial^2 E}{\partial v^2} \right)_{T, k}}{3T_k (c_{v, \text{гет.}, k} - c_{v, \text{гом.}, k})} = \frac{c_{v, \text{гет.}, k} - c_{v, \text{гом.}, k}}{3T_k \alpha^2} \quad (42)$$

Уже указывалось что превращение в нуль $(\partial^3 P / \partial v^3)_{T, k}$ [при одновременном превращении в нуль и $(\partial^4 P / \partial v^4)_{T, k}$] не противоречило бы справедливости классической теории критических явлений. Канадские исследователи¹⁸ считают, что такой случай они наблюдали в опытах с ксеноном. Но так как, по их же данным¹⁹, производная $(\partial^2 E / \partial v^2)_{T, k}$ отлична от нуля, то, при справедливости утверждения о превращении $(\partial^3 P / \partial v^3)_{T, k}$ в нуль, скачок c_v при пересечении пограничной кривой в критической точке должен равняться бесконечности. Опыты по измерению скачка c_v могут однозначно показать, правы или нет канадские исследователи.

Двухкомпонентные системы. Вывод уравнений для скачков производных в двухкомпонентной системе основан на тех же положениях, что и вывод скачка производной $(\partial E / \partial T)_v (= c_v)$ в однокомпонентной системе. Изложим вывод^{7, 8} на примере скачка производной $(\partial v / \partial T)_{P, N_2}$.

Пусть моль раствора равновесно распределен между фазами ' и ". Пусть общая мольная доля второго компонента будет N_2 , а мольные доли в равновесно сосуществующих фазах будут N'_2 и N''_2 при температуре T . Тогда в фазе ' находятся $(N''_2 - N_2) / (N''_2 - N'_2)$ молей компонентов, а в фазе " — $(N_2 - N'_2) / (N''_2 - N'_2)$ молей. Общий мольный объем двухфазной системы тогда равен

$$v_{\text{гет.}} = \frac{N''_2 - N_2}{N''_2 - N'_2} v' + \frac{N_2 - N'_2}{N''_2 - N'_2} v'' \quad (43)$$

где v' и v'' — мольные объемы равновесно сосуществующих фаз.

Уравнение (43) написано в предположении, что объемы аддитивны; кроме того, мы пренебрегли влиянием поверхности раздела между фазами на общий объем системы.

После вывода уравнения (23) из уравнения (22) можно не выписывать выражения, получаемого при дифференцировании уравнения (43) по температуре при постоянных P и N_2 . Напишем сразу выражение для скачка $(\partial v / \partial T)_{P, N_2}$ при пересечении пограничной кривой $T - N_2$ в том ее месте, где $N'_2 = N'_2$

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial v'}{\partial T} \right)_{P, N'_2, \text{гет.}} - \left(\frac{\partial v'}{\partial T} \right)_{P, N'_2, \text{гом.}} &= \\ &= \left[\left(\frac{\partial v'}{\partial N'_2} \right)_{P, T} - \frac{v'' - v'}{N''_2 - N'_2} \right] \left(\frac{\partial N'_2}{\partial T} \right)_{P, \text{сосущ.}} \end{aligned} \quad (44)$$

Когда пограничная кривая пересекается вблизи критической точки, можно воспользоваться уравнениями (15) и (16). Тогда уравнение (44) примет вид:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial v'}{\partial T}\right)_{P, N_2, \text{гет.}} - \left(\frac{\partial v'}{\partial T}\right)_{P, N_2, \text{гом.}} &= \\ &= - \left(\frac{\partial^2 v'}{\partial N_2'^2}\right)_{P, T} (N_{2, \kappa} - N_2') \left(\frac{\partial N_2'}{\partial T}\right)_{P, \text{сосущ.}} \end{aligned} \quad (45)$$

В критической точке правая часть уравнения (45) превращается в неопределенность, так как $(N_{2, \kappa} - N_2')$ стремится к нулю, а $(\partial N_2' / \partial T)_{P, \text{сосущ.}}$ — к бесконечности

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_{P, N_2, \text{гет., к}} - \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_{P, N_2, \text{гом., к}} &= \\ = - \left(\frac{\partial^2 v}{\partial N_2'^2}\right)_{P, T, \kappa} \lim_{N_2' \rightarrow N_{2, \kappa}} (N_{2, \kappa} - N_2') \left(\frac{\partial N_2'}{\partial T}\right)_{P, \text{сосущ.}} \end{aligned} \quad (46)$$

Напоминаем, что $(\partial^2 v / \partial N_2'^2)_{P, T, \kappa}$ отлично от нуля.

Все, что при разборе уравнения (27) было сказано о пограничной кривой $T-v$ для однокомпонентной системы, может быть повторено о пограничной кривой (изобаре) $T-N_2$ для двухкомпонентной системы. Пусть пограничная кривая является вблизи критической точки параболой второй степени

$$(N_{2, \kappa} - N_2')^2 = 2\alpha' (T_{\kappa} - T); \quad (P = P_{\kappa}) \quad (47)$$

При положительном значении α' уравнение (47) справедливо для пограничной кривой с верхней критической температурой, при отрицательном значении α' — с нижней критической температурой. Тогда вблизи критической точки и в ней самой

$$(N_{2, \kappa} - N_2') \left(\frac{\partial N_2'}{\partial T}\right)_{P, \text{сосущ.}} = \alpha' \quad (48)$$

В этом случае скачок $(\partial v / \partial T)_{P, N_2}$ должен иметь конечное значение при пересечении пограничной кривой $T-N_2$ в критической точке

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_{P, N_2, \text{гет., к}} - \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_{P, N_2, \text{гом., к}} = - \left(\frac{\partial^2 v}{\partial N_2'^2}\right)_{P, T, \kappa} \alpha' \quad (49)$$

Вблизи критической точки скачок $(\partial v / \partial T)_{P, N_2}$ выразится уравнением

$$\left(\frac{\partial v'}{\partial T}\right)_{P, N_2, \text{гет.}} - \left(\frac{\partial v'}{\partial T}\right)_{P, N_2, \text{гом.}} = - \left(\frac{\partial^2 v'}{\partial N_2'^2}\right)_{P, T} \alpha' \quad (50)$$

Знак α' зависит от того, существует ли на пограничной кривой (изобаре) $T-N_2$ верхняя или нижняя критическая температура. Знак же $(\partial^2 v / \partial N_2'^2)_{P, T, \kappa}$ зависит от того, существует ли на погра-

ничной кривой (изотерме) $P-N_2$ верхнее или нижнее критическое давление (уравнение 18). Но так как знак α' не определяет знака $(\partial^2 v / \partial N_2^2)_{P, T, \kappa}$ (критическая температура может как повышаться, так и понижаться при повышении давления), то скачок $(\partial v / \partial T)_{P, N_2}$ при пересечении пограничной кривой $T-N_2$ в критической точке может иметь как положительное, так и отрицательное значение.

Если пограничная кривая $T-N_2$ является параболой с более высокой, чем второй, степенью (но обязательно четной), то предел в уравнении (46) равен бесконечности и скачок $(\partial v / \partial T)_{P, N_2}$ стремится к (плюс—минус) бесконечности.

По условию химической стабильности системы приходится отбрасывать третий математически возможный случай превращения предела в уравнении (46) в нуль, подобно тому как этот случай был отброшен по условию механической стабильности при рассмотрении уравнения (27).

Уравнение для скачка производной $(\partial H / \partial T)_{P, N_2} (=c_{p, N_2})$ при пересечении пограничной кривой $T-N_2$ можно написать (опустив очевидный вывод):

$$\begin{aligned} c'_{P, N'_2, \text{гет.}} - c'_{P, N'_2, \text{гом.}} &= \\ &= \left[\left(\frac{\partial H'}{\partial N'_2} \right)_{P, T} - \frac{H'' - H'}{N'_2 - N_2} \right] \left(\frac{\partial N'_2}{\partial T} \right)_{P, \text{сосущ.}} \end{aligned} \quad (51)$$

Вблизи критической точки уравнение (51) примет вид:

$$\begin{aligned} c_{P, N'_2, \text{гет.}} - c_{P, N'_2, \text{гом.}} &= \\ &= - \left(\frac{\partial^2 H'}{\partial N_2'^2} \right)_{P, T} (N_{2, \kappa} - N'_2) \left(\frac{\partial N'_2}{\partial T} \right)_{P, \text{сосущ.}} \end{aligned} \quad (52)$$

а в самой критической точке

$$\begin{aligned} c_{P, N_2, \text{гет., } \kappa} - c_{P, N_2, \text{гом., } \kappa} &= \\ &= - \left(\frac{\partial^2 H}{\partial N_2^2} \right)_{P, T, \kappa} \lim_{N'_2 \rightarrow N_{2, \kappa}} (N_{2, \kappa} - N'_2) \left(\frac{\partial N'_2}{\partial T} \right)_{P, \text{сосущ.}} \end{aligned} \quad (53)$$

Напоминаем, что $(\partial^2 H / \partial N_2^2)_{P, T, \kappa}$ отлично от нуля. Далее, можно повторить об уравнении (53) все то, что было изложено относительно уравнения (46). В частности, если для пограничной кривой $T-N_2$ справедливо уравнение (47), то в критической точке

$$c_{P, N_2, \text{гет., } \kappa} - c_{P, N_2, \text{гом., } \kappa} = - \left(\frac{\partial^2 H}{\partial N_2^2} \right)_{P, T, \kappa} \alpha' \quad (54)$$

и вблизи критической точки

$$c'_{P, N'_2, \text{гет.}} - c'_{P, N'_2, \text{гом.}} = - \left(\frac{\partial^2 H'}{\partial N_2'^2} \right)_{P, T} \alpha' \quad (55)$$

Если на пограничной кривой $T-N_2$ существует верхняя критическая температура, то знак $(\partial^2 H / \partial N_2^2)_{P, T, \kappa}$ отрицательный [уравнение (17)], а знак α' положительный. При нижней критической температуре знак $(\partial^2 H / \partial N_2^2)_{P, T, \kappa}$ положительный, а знак α' отрицательный. Поэтому в обоих случаях скачок c_{P, N_2} в критической точке имеет положительное значение.

В двухкомпонентной системе зависимость между давлением и температурой критической фазы передается уравнением критической кривой^{4, 8}

$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_{\kappa} = \frac{1}{T_{\kappa}} \frac{\left(\frac{\partial^2 H}{\partial N_2^2}\right)_{P, T, \kappa}}{\left(\frac{\partial^2 v}{\partial N_2^2}\right)_{P, T, \kappa}} \quad (56)$$

Из уравнений (46) и (53) получаем уравнение критической кривой, связывающее скачки c_{P, N_2} и $(\partial v / \partial T)_{P, N_2}$ ^{7, 8}:

$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_{\kappa} = \frac{1}{T_{\kappa}} \frac{c_{P, N_2, \text{гет.}, \kappa} - c_{P, N_2, \text{гом.}, \kappa}}{\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_{P, N_2, \text{гет.}, \kappa} - \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_{P, N_2, \text{гом.}, \kappa}} \quad (57)$$

Уравнения (46), (53) и (57) уже применяют^{9, 10} при исследовании равновесия жидкость—жидкость в двухкомпонентных системах. При исследовании равновесия жидкость—пар в двухкомпонентных системах может оказаться полезным и уравнение для скачка $(\partial v' / \partial P)_{T, N_2}$ при пересечении пограничной кривой (изотермы) $P-N_2$

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial v'}{\partial P}\right)_{T, N_2', \text{гет.}} - \left(\frac{\partial v'}{\partial P}\right)_{T, N_2', \text{гом.}} &= \\ &= \left[\left(\frac{\partial v'}{\partial N_2'}\right)_{P, T} - \frac{v'' - v'}{N_2'' - N_2'} \right] \left(\frac{\partial N_2'}{\partial P}\right)_{T, \text{сосущ.}} \end{aligned} \quad (58)$$

Вблизи критической точки уравнение (58) примет вид

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial v}{\partial P}\right)_{T, N_2, \text{гет.}} - \left(\frac{\partial v}{\partial P}\right)_{T, N_2, \text{гом.}} &= \\ &= - \left(\frac{\partial^2 v}{\partial N_2^2}\right)_{P, T} (N_{2, \kappa} - N_2') \left(\frac{\partial N_2'}{\partial P}\right)_{T, \text{сосущ.}} \end{aligned} \quad (59)$$

и в критической точке

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial v'}{\partial P}\right)_{T, N_2, \text{гет.}, \kappa} - \left(\frac{\partial v'}{\partial P}\right)_{T, N_2, \text{гом.}, \kappa} &= \\ &= - \left(\frac{\partial^2 v}{\partial N_2^2}\right)_{P, T, \kappa} \lim_{N_2' \rightarrow N_{2, \kappa}} (N_{2, \kappa} - N_2') \left(\frac{\partial N_2'}{\partial P}\right)_{T, \text{сосущ.}} \end{aligned} \quad (60)$$

Если пограничная кривая (изотерма) $P-N_2$ является вблизи критической точки параболой второй степени

$$(N_{2,к} - N_2')^2 = 2\alpha''(P_k - P); \quad (T = T_k) \quad (61)$$

(α'' положительно в случае верхнего критического давления и отрицательно в случае нижнего критического давления), то

$$\left(\frac{\partial v}{\partial P}\right)_{T, N_{2, \text{гет.}}, к} - \left(\frac{\partial v}{\partial P}\right)_{T, N_{2, \text{гом.}}, к} = - \left(\frac{\partial^2 v}{\partial N_2^2}\right)_{P, T, к} \alpha'' \quad (62)$$

Так как знаки у $(\partial^2 v / \partial N_2^2)_{P, T, к}$ и α'' всегда одинаковы, то скачок $(\partial v / \partial P)_{T, N_2}$ всегда имеет отрицательное значение при пересечении пограничной кривой $P-N_2$ в критической точке.

Как и при исследовании критических явлений в однокомпонентных системах, связь между скачком в таких свойствах, как c_{P, N_2} , $(\partial v / \partial T)_{P, N_2}$, $(\partial v / \partial P)_{P, N_2}$, и формой пограничной кривой позволяет применить новый метод экспериментального и термодинамического исследования критических явлений в двухкомпонентных системах, который обеспечивает однозначное решение основных вопросов классической теории критических явлений.

Экспериментальный материал, по которому можно было бы установить, какое же значение (конечное или бесконечно большое) имеют скачки производных при пересечении пограничных кривых в критических точках, заканчивающих двухфазные равновесия в двухкомпонентных системах, хотя и больший, чем для однокомпонентных систем, но сам по себе невелик (табл. 2).

Таблица 2
Системы, у которых измерен скачок производной
(пограничная кривая $T-N_2$)

Система	Равновесие	Скачок	Литература
Нитробензол—гексан	Жидкость—жидкость	c_{P, N_2}	20
Триэтиламин—вода	То же	То же	20, 21
То же	»	$(\partial v / \partial T)_{P, N_2}$	10
Фенол—вода	»	c_{P, N_2}	22, 23
То же	»	$(\partial v / \partial T)_{P, N_2}$	9
Перфторметилцикло- гексан—2,2,4-триме- тилпентан	»	c_{P, N_2}	21
То же	»	$(\partial v / \partial T)_{P, N_2}$	21
Алюминий—цинк	Кристалл—кристалл	c_{P, N_2}	24

Во всех случаях скачки c_{P, N_2} и $(\partial v / \partial T)_{P, N_2}$ при пересечении пограничной кривой $T-N_2$ в критической точке имеют к о н е ч н о е з н а ч е н и е. Поэтому пограничные кривые $T-N_2$ систем, приведенных в табл. 2, являются вблизи критической точки параболой второй степени.

В полном согласии с теорией, скачки c_{P,N_2} всегда имеют положительное значение как у систем с верхней критической температурой (все системы, за исключением системы триэтиламин—вода), так и у систем с нижней критической температурой.

Значение скачка c_{P,N_2} или скачка $(\partial v/\partial T)_{P,N_2}$ при пересечении пограничной кривой в критической точке ничем не выделяется среди прочих значений этого скачка при пересечении пограничной кривой в других местах по обе стороны от критической точки. В частности, кривая скачок—мольная доля не имеет в критической точке экстремума^{9,10}.

Для выяснения условий, при которых кривая скачок $c_{P,N_2}-N_2$ и кривая скачок $(\partial v/\partial T)_{P,N_2}-N_2$ не имеют экстремумов, продифференцируем уравнения (55) и (50) по N_2 вдоль пограничной кривой

$$\left[\frac{\partial (c'_{P,N_2, \text{гет.}} - c'_{P,N_2, \text{гом.}})}{\partial N_2'} \right]_{P, \text{сосущ.}} =$$

$$= -\alpha' \left[\left(\frac{\partial^3 H'}{\partial N_2'^3} \right)_{P,T} + \frac{\partial^3 H'}{\partial T \partial N_2'^2} \left(\frac{\partial T}{\partial N_2'} \right)_{P, \text{сосущ.}} \right] \quad (63)$$

$$\left\{ \frac{\partial \left[\left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_{P,N_2, \text{гет.}} - \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_{P,N_2, \text{гом.}} \right]}{\partial N_2'} \right\}_{P, \text{сосущ.}} =$$

$$= -\alpha' \left[\left(\frac{\partial^3 v'}{\partial N_2'^3} \right)_{P,T} + \frac{\partial^3 v'}{\partial T \partial N_2'^2} \left(\frac{\partial T}{\partial N_2'} \right)_{P, \text{сосущ.}} \right] \quad (64)$$

В критической точке $(\partial T/\partial N_2)_{P, \text{сосущ.к}}$ равно нулю, и для того чтобы экстремумы отсутствовали, необходимо, чтобы $(\partial^3 H/\partial N_2^3)_{P,T, \text{к}}$ и $(\partial^3 v/\partial N_2^3)_{P,T, \text{к}}$ были отличны от нуля.

Докажем теперь, что при N_2 , равном $N_{2, \text{к}}$, кривые $c_{P,N_2, \text{к, гет.}}-t$ и $(\partial v/\partial T)_{P,N_2, \text{к, гет.}}-t$ имеют при критической температуре вертикальные касательные.

Найдем выражение для $c_{P,N_2, \text{гет.}}$, когда общая мольная доля двухфазной системы равна мольной доле в критической точке и система находится вблизи критической точки. При этих условиях моль раствора поровну распределен между фазами' и''

$$H_{\text{гет.}} = \frac{1}{2} (H' + H'') \quad (65)$$

Продифференцируем уравнение (65) по температуре при постоянном давлении, постоянной общей мольной доле системы, при равновесном сосуществовании фаз и примем во внимание, что вблизи критической точки по условию симметрии пограничной кривой

$$\left(\frac{\partial N_2'}{\partial T} \right)_{P, \text{сосущ.}} = - \left(\frac{\partial N_2''}{\partial T} \right)_{P, \text{сосущ.}}$$

Тогда

$$c_{P, \text{гет.}} = \frac{1}{2} \left(c'_{P, N'_2} + c''_{P, N'_2} \right) + \frac{1}{2} \left[\left(\frac{\partial H'}{\partial N'_2} \right)_{P, T} - \left(\frac{\partial H''}{\partial N'_2} \right)_{P, T} \right] \left(\frac{\partial N'_2}{\partial T} \right)_{P, \text{сосущ.}} \quad (66)$$

Разложим c_{P, N'_2}'' и $(\partial H''/\partial N'_2)_{P, T}$ в ряд Тейлора по степеням $(N''_2 - N'_2)$

$$c''_{P, N'_2} = c'_{P, N'_2} + \left(\frac{\partial c'_{P, N'_2}}{\partial N'_2} \right)_{P, T} (N''_2 - N'_2) \quad (67)$$

$$\left(\frac{\partial H''}{\partial N'_2} \right)_{P, T} = \left(\frac{\partial H''}{\partial N'_2} \right)_{P, T} + \left(\frac{\partial^2 H'}{\partial N'^2_2} \right)_{P, T} (N''_2 - N'_2) \quad (68)$$

Из уравнений (66)–(68) и уравнения (16) получим

$$c_{P, N_2, \text{к, гет.}} = c'_{P, N'_2} + \left(\frac{\partial c_{P, N'_2}}{\partial N'_2} \right)_{P, T} (N_{2, \text{к}} - N'_2) - \left(\frac{\partial^2 H'}{\partial N'^2_2} \right)_{P, T} (N_{2, \text{к}} - N'_2) \left(\frac{\partial N'_2}{\partial T} \right)_{P, \text{сосущ.}} \quad (69)$$

Воспользовавшись уравнением (48), получим

$$c_{P, N_2, \text{к, гет.}} = c'_{P, N'_2} + \left(\frac{\partial c_{P, N'_2}}{\partial N'_2} \right)_{P, T} (N_{2, \text{к}} - N'_2) - \left(\frac{\partial^2 H'}{\partial N'^2_2} \right)_{P, T} \alpha' \quad (70)$$

Дифференцирование уравнения (70) по температуре при постоянном давлении дает

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial c_{P, N_2, \text{к, гет.}}}{\partial T} \right)_{P, N_2, \text{к}} &= \left(\frac{\partial c'_{P, N'_2}}{\partial T} \right)_{P, N'_2} + \left(\frac{\partial c'_{P, N'_2}}{\partial N'_2} \right)_{P, T} \left(\frac{\partial N'_2}{\partial T} \right)_{P, \text{сосущ.}} + \left[\frac{\partial^2 c'_{P, N'_2}}{\partial T \partial N'_2} \left(\frac{\partial^2 c_{P, N'_2}}{\partial N'^2_2} \right)_{P, T} \left(\frac{\partial N'_2}{\partial T} \right)_{P, \text{сосущ.}} \right] \\ &\quad \cdot (N_{2, \text{к}} - N'_2) - \left(\frac{\partial c'_{P, N'_2}}{\partial N'_2} \right)_{P, T} \left(\frac{\partial N'_2}{\partial T} \right)_{P, \text{сосущ.}} - \\ &\quad - \alpha' \left[\frac{\partial^3 H'}{\partial T \partial N'^3_2} + \left(\frac{\partial^3 H'}{\partial N'^3_2} \right)_{P, T} \left(\frac{\partial N'_2}{\partial T} \right)_{P, \text{сосущ.}} \right] \end{aligned} \quad (71)$$

После упрощений

$$\left(\frac{\partial c_{P, N_2, \kappa, \text{гет.}}}{\partial T} \right)_{P, N_2, \kappa} = \left(\frac{\partial c'_{P, N_2}}{\partial N_2'} \right)_{P, T} +$$

$$+ \left(\frac{\partial^2 c'_{P, N_2}}{\partial N_2'^2} \right)_{P, T} (N_2, \kappa - N_2') - \alpha' \left(\frac{\partial^3 H'}{\partial N_2'^3} \right)_{P, T} \left(\frac{\partial N_2'}{\partial T} \right)_{P, \text{сосущ.}} \quad (72)$$

Когда температура стремится к критической температуре, последний член правой части уравнения (72) стремится к бесконечности* и $(\partial c_{P, N_2, \kappa, \text{гет.}} / \partial T)_{P, N_2, \kappa}$ превращается при критической температуре в бесконечность.

Вывод уравнения для кривой $(\partial v / \partial T)_{P, N_2, \kappa, \text{гет.}} - t$ можно опустить, так как он совершенно аналогичен только что изложенному выводу.

Экспериментальные данные для $c_{P, N_2, \kappa, \text{гет.}}$ (рис. 3) свидетельствуют о наличии вертикальной касательной при критической температуре**.

Уравнение (49) позволяет вычислить значение скачка $(\partial v / \partial T)_{P, N_2}$ при пересечении пограничной кривой в критической точке, а уравнение (54)—значение скачка c_{P, N_2} .

Имеющиеся экспериментальные данные для скачков производной $(\partial v / \partial T)_{P, N_2}$ и c_{P, N_2} находятся не только в

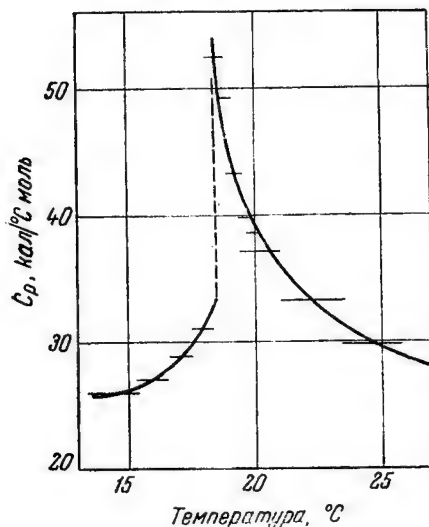


Рис. 3. Скачок C_p в системе триэтил-амин—вода при критическом составе.

хорошем качественном, но и в вполне удовлетворительном количественном соответствии с классической теорией критических явлений.

В табл. 3 приведены экспериментально найденные значения скачков производной $(\partial v / \partial T)_{P, N_2}$ (погрешность измерения объема $\pm 1,10^{-5} \text{ см}^3/\text{г}$) для системы фенол—вода с верхней критической точкой при $66,4^\circ$ и $34,6\%$ вес. фенола.

* $\lim_{T \rightarrow T_{\kappa}} (\partial N_2' / \partial T)_{P, \text{сосущ.}} \rightarrow \infty$, а значение $(\partial^3 H / \partial N_2'^3)_{P, T, \kappa}$ отлично от нуля.

** В работе²⁰ тоже некоторые измерения теплоемкости начинались в одной области и заканчивались в другой. В эти измерения были внесены поправки, как это было описано раньше.

Таблица 3

Скачки производной $(\partial v/\partial T)_{P, N_2}$ для системы фенол—вода

Фенол, % вес . . .	14,80	15,35	26,20	34,80	49,20	55,15	55,45
Скачок $\times 10^5$, $\text{см}^3/\text{г}^\circ\text{C}$. . .	—4	—4	Не обнаружен	Не обнаружен	+4	+5	+5

Как видно из уравнения (49), перемена знака скачка производной $(\partial v/\partial T)_{P, N_2}$ обязана перемене знака производной $(\partial^2 v/\partial N_2^2)_{P, T, k}$. По данным работы²⁵ о плотностях растворов фенол—вода при 70° мы вычислили производную $(\partial v/\partial N_2)_{P, T}$ и нашли, что она имеет минимум при содержании фенола—около 31% вес.*. При этом составе, следовательно, и $(\partial^2 v/\partial N_2^2)_{P, T}$ и соответственно скачок $(\partial v/\partial T)_{P, N_2}$ проходят через нулевое значение. Поэтому при содержании фенола 26,2 и 36,8% (составы, близкие к критическому) при точности наших измерений мы не заметили скачка производной от объема по температуре. Значение этого скачка, однако, мы вычислили по уравнению (57)**, воспользовавшись данными для зависимости критической температуры от давления²⁶. Предварительно мы вычислили по уравнению (54) скачок c_{P, N_2} в критической точке и нашли его равным $0,035 \text{ кал/г}^\circ\text{C}$. Для расчетов скачка c_{P, N_2} мы воспользовались калориметрическими данными для растворов фенол—вода из работы²⁷ (подробнее расчет см.⁹) и данными о равновесии в этой системе^{25, 28—30}, по которым было найдено значение $\alpha' = 3,5 \cdot 10^{-3}$ (вес. доля)²/°C. Вычисленное значение скачка производной $(\partial v/\partial T)_{P, N_2}$, равное $+1,5 \cdot 10^{-5} \text{ см}^3/\text{г}^\circ\text{C}$, находилось в пределах ошибки эксперимента и поэтому было нами незамечено.

Интересно отметить, что примененные уравнения, вследствие правильного отображения действительных закономерностей, позволяют судить о достоверности эксперимента. Так, по данным работы²², ошибочность экспериментальной методики которой была показана в исследовании²³, скачок c_{P, N_2} в критической точке системы фенол—вода равен $\sim 1 \text{ кал/г}^\circ\text{C}$ и скачок производной $(\partial v/\partial T)_{P, N_2}$ должен был бы быть тогда равным $\sim 4,5 \cdot 10^{-4} \text{ см}^3/\text{г}^\circ\text{C}$, т. е. в 45 раз превышал бы погрешность наших измерений и обязательно был бы нами замечен. В работе²³, в которой погрешность определения теплоемкости была $0,05—0,07 \text{ кал/г}^\circ\text{C}$, скачок c_{P, N_2} в критической точке системы фенол—вода не был замечен, что вполне согласуется с приведенными выше расчетными данными.

Большой интерес представляют результаты исследования системы триэтиламин—вода¹⁰ (нижняя критическая точка при $17,80^\circ$

* Точность цитируемых данных оказалась недостаточной для расчета второй производной от объема по составу. Поэтому нельзя было вычислить по уравнению (49) скачок производной $(\partial v/\partial T)_{P, N_2}$ для системы фенол—вода.

** При вычислениях состав раствора выражали в весовых долях.

и 26,1% вес. триэтиламина), показавшие, что, в противоположность установившемуся мнению, пограничная кривая $T-N_2$ не имеет плоского участка и является параболой второй степени [скачок $(\partial v/\partial T)_{P, N_2}$ имеет в критической точке конечное значение (табл. 4)].

Таблица 4

Скачки производной $(\partial v/\partial T)_{P, N_2}$ для системы триэтиламин—вода

$(C_2H_5)_3N$, вес. %	11,6	20,7	27,6	38,6	48,5	58,4
Скачок $\times 10^3$, $см^3/г^{\circ}C$	1,0	2,4	2,9	3,35	3,8	3,85

В этой же работе были изучены равновесные кривые $t-x$ и $v-x$ и удельные объемы гомогенных растворов Et_3N —вода различных составов при различных температурах.

Для расчета скачка $(\partial v/\partial T)_{P, N_2}$ в критической точке по уравнению (49) были вычислены значение α' [равное $\sim 0,075$ (вес. доля) $^2/^{\circ}C$] и значение $(\partial^2 v/\partial x_2^2)_{P, T, k}$ [равное $\sim 0,06$ $см^3/г$ (вес. доля) 2].

Из-за того что критическая изотерма $v-x$ в этой системе имеет очень малую кривизну, ошибку в значении $(\partial^2 v/\partial x_2^2)_{P, T, k}$ мы оцениваем в 30—50%. Значение скачка производной $(\partial v/\partial T)_{P, x_2, k}$, вычисленное по уравнению (49), равно $\sim 4,5 \cdot 10^{-3}$ $см^3/г^{\circ}C$. Разница между этим значением и экспериментально найденным не превышает ошибок в вычислениях второй производной от объема по составу и α' .

Воспользовавшись уравнением (57) и данными по зависимости критической температуры от давления для системы триэтиламин—вода²⁶, мы вычислили по экспериментальному значению скачка $(\partial v/\partial T)_{P, N_2}$ значение скачка c_{P, N_2} в критической точке и нашли его равным ~ 1 $кал/г^{\circ}C$, что согласуется с экспериментально определенным значением этого скачка^{20, 21}.

Скачок c_{P, N_2} мы вычислили также по уравнению (54), используя полученное нами значение для α' и данные о теплосодержании растворов триэтиламин—вода³¹ (подробно расчет см.¹⁰). Скачок c_{P, N_2} оказался равным $\sim 1,3$ $кал/г^{\circ}C$, т. е. удовлетворительно согласуется с экспериментальными значениями^{20, 21}. Таким образом, все три использованных здесь уравнения вполне удовлетворительно передают экспериментальные данные для различных термодинамических свойств системы.

Итак, экспериментальные данные о скачках c_{P, N_2} и $(\partial v/\partial T)_{P, N_2}$ свидетельствуют о том, что пограничные кривые $T-N_2$ у систем, приведенных в табл. 2, являются вблизи критической точки параболой второй степени. Тогда из уравнения (17) следует, что показатель степени r в уравнении (19) равен трем, а в критической точке третья производная от химического потенциала компонента по мольной доле компонента при постоянных давлении и температуре отлична от нуля. Как и в случае однокомпонентных систем, измерение скачков дает надежнейшее средство установить, превращается или не превращается $(\partial^3 \mu_2/\partial N_2^3)_{P, T, k}$ в нуль.

Уравнения (17) и (54) позволяют вычислить значение коэффициента пропорциональности (обозначим его через β') между $(\mu_2 - \mu_{2, \kappa})$ и $(N_{2, \kappa} - N_2)$ в уравнении (19)

$$\beta' = - \frac{N_{1, \kappa} \left(\frac{\partial^2 H}{\partial N_2^2} \right)_{P, T, \kappa}}{3T_{\kappa} \alpha'} = \frac{N_{1, \kappa} \left(\frac{\partial^2 H}{\partial N_2^2} \right)_{P, T, \kappa}^2}{3T_{\kappa} (c_{P, N_2, \text{гет.}, \kappa} - c_{P, N_2, \text{гом.}, \kappa})} =$$

$$= \frac{N_{1, \kappa} (c_{P, N_2, \text{гет.}, \kappa} - c_{P, N_2, \text{гом.}, \kappa})}{3T_{\kappa} (\alpha')^2} \quad (73)$$

Из уравнений (56) и (73) можно исключить $(\partial^2 H / \partial N_2^2)_{P, T, \kappa}$ и получить другие выражения для β' , которые мы здесь не приводим.

Измерения скачков производных при пересечении пограничной кривой подтвердили справедливость классической теории критических явлений и конкретизировали ее общие положения.

Измерения скачков представляют интерес не только для выяснения особенностей критической фазы, но и вообще для термодинамики двухфазных равновесий.

Комбинирование уравнений (12) и (51) дает

$$\left(\frac{\partial N_2'}{\partial T} \right)_{P, \text{сосущ.}} = \frac{N_1'}{T (\partial \mu_2' / \partial N_2')_{P, T}} (c'_{P, N_2', \text{гет.}} - c'_{P, N_2', \text{гом.}}) \quad (74)$$

При комбинировании уравнений (13) и (44) получаем

$$\left(\frac{\partial N_2'}{\partial P} \right)_{T, \text{сосущ.}} \left(\frac{\partial N_2'}{\partial T} \right)_{P, \text{сосущ.}} =$$

$$= - \frac{N_1'}{T \left(\frac{\partial \mu_2'}{\partial N_2'} \right)_{P, T}} \left[\left(\frac{\partial v'}{\partial T} \right)_{P, N_2', \text{гет.}} - \left(\frac{\partial v'}{\partial T} \right)_{P, N_2', \text{гом.}} \right] \quad (75)$$

Комбинирование же уравнений (13) с (58) даст:

$$\left(\frac{\partial N_2'}{\partial P} \right)_{T, \text{сосущ.}} = - \frac{N_1'}{T (\partial \mu_2' / \partial N_2')_{P, T}} \left[\left(\frac{\partial v'}{\partial P} \right)_{T, N_2', \text{гет.}} - \left(\frac{\partial v'}{\partial P} \right)_{T, N_2', \text{гом.}} \right] \quad (76)$$

Из уравнения (74) видно, что при пересечении пограничной кривой $P-N_2$ в любом ее месте скачок c_{P, N_2} всегда положителен. Равным образом из уравнения (76) следует, что при пересечении пограничной кривой $P-N_2$ в любом ее месте скачок производной $(\partial v / \partial P)_{T, N_2}$ всегда имеет отрицательное значение.

У систем с верхней критической температурой $(\partial N_2' / \partial T)_{P, \text{сосущ.}}$ имеет положительное значение (при условии, что $N_2 < N_{2, \kappa}$). Поэтому из уравнения (75) следует, что знак $(\partial N_2' / \partial P)_{T, \text{сосущ.}}$ у этих систем противоположен знаку скачка производной $(\partial v / \partial T)_{P, N_2}$.

Для системы фенол—вода N_2' —мольная доля фенола в водной фазе. По экспериментальным данным скачок производной $(\partial v/\partial T)_{P, N_2}$ равен нулю при $\sim 31\%$ вес. фенола. При меньших содержаниях фенола этот скачок имеет отрицательное значение, а при больших—положительное. Поэтому при концентрации фенола в водном растворе ниже 31% повышение давления увеличивает растворимость фенола в воде, выше же 31% —понижает.

Измерение скачков c_{P, N_2} , $(\partial v/\partial T)_{P, N_2}$, $(\partial v/\partial P)_{T, N_2}$ при пересечении пограничных кривых $T-N_2$ и $P-N_2$ в двухкомпонентных системах может заменить более трудоемкие измерения теплосодержания и объемов.

О роли поверхностных явлений в критических явлениях

Сущность критических явлений состоит в том, что в критической фазе заканчивается двухфазное равновесие и исчезает различие между сосуществующими фазами. По мере исчезновения различия между фазами уменьшается и поверхностное натяжение на границе фаз, превращаясь в критической точке в нуль

$$\gamma_k = 0 \quad (77)$$

где γ —поверхностное натяжение.

Для правильной оценки роли поверхностных явлений в критических явлениях следует указать, что не только поверхностное натяжение равно нулю в критической точке, но и производная от поверхностного натяжения по температуре при условии равновесного сосуществования фаз тоже равна нулю в критической точке

$$\left(\frac{\partial \gamma}{\partial T}\right)_{\text{сосущ., к}} = 0 \quad (78)$$

Поверхностное натяжение на границе жидкость—насыщенный пар в однокомпонентной системе передается вблизи критической температуры приближенным уравнением³²

$$\gamma = \frac{b}{2T_k} (T_k - T)^2 \quad (79)$$

Для случая двухфазного равновесия в двухкомпонентной системе уравнение (78) можно доказать термодинамически. Запишем для этого известное уравнение Гиббса¹

$$d\gamma = -s_\omega dT - \Gamma_{2(1)} d\mu_2 \quad (80)$$

где s_ω —избыток энтропии; $\Gamma_{2(1)}$ —избыток второго компонента; обе величины даны на единицу поверхности ω . Поверхность раздела между фазами проведена таким образом, чтобы избыток первого компонента был равен нулю.

В критической точке

$$s_{\omega, k} = 0; \quad \Gamma_{2(1), k} = 0$$

Дифференцирование уравнения (80) (по температуре вдоль пограничной кривой $T-N_2$ и при постоянном давлении) дает:

$$\left(\frac{\partial \gamma}{\partial T}\right)_{P, \text{ сосущ.}} = -s_w - \Gamma_{2(1)} \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial T}\right)_{P, \text{ сосущ.}} \quad (81)$$

Пригожин³³ указал, что вычисление значения $(\partial \mu_2 / \partial T)_{P, \text{ сосущ.}}$ в критической точке затруднено тем, что в этой точке $(\partial N_2 / \partial T)_{P, \text{ сосущ.}}$ превращается в бесконечность. Но это затруднение легко устранить. Действительно

$$\left(\frac{\partial \mu_2}{\partial T}\right)_{P, \text{ сосущ.}} = \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial T}\right)_{P, N_2} + \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial N_2}\right)_{P, T} \left(\frac{\partial N_2}{\partial T}\right)_{P, \text{ сосущ.}} \quad (82)$$

Произведение $(\partial \mu_2 / \partial N_2)_{P, T}$ на $(\partial N_2 / \partial T)_{P, \text{ сосущ.}}$ в критической точке равно нулю согласно уравнению (17). Тогда $(\partial \gamma / \partial T)_{P, \text{ сосущ., к}}$ равно нулю.

Превращение поверхностного натяжения и производной от поверхностного натяжения по температуре в критической точке в нуль приводит к очень малым значениям поверхностного натяжения вблизи критической точки.

С одной стороны, очень малые значения поверхностного натяжения вблизи критической точки способствуют легкому взаимному диспергированию сосуществующих фаз. С другой стороны, из-за малой величины поверхностного натяжения взаимное диспергирование фаз очень мало влияет на их термодинамические свойства. Поэтому авторы не могут согласиться (они имеют в виду только термодинамику систем) с утверждениями: «Полное качественное объяснение критических явлений может быть дано на основании представлений о переходе вещества вблизи критической точки в дисперсное состояние и дальнейшего изменения его степени дисперсности вплоть до молекулярной».

Максимум* всех так называемых аномалий (теплоемкости, коэффициента термического расширения, термического коэффициента намагничивания и т. д.) соответствует точке обращения дисперсной системы, при которой дисперсионная среда (низкотемпературная фаза) и дисперсная фаза (высокотемпературная фаза) меняются местами³⁴.

Скачок происходит не в точке обращения дисперсной системы, а в точке пересечения пограничной кривой**. Причиной скачка является не обращение дисперсной системы, а перераспределение компонентов по одну сторону пограничной кривой при изменении, например, температуры, давления и отсутствие перераспределения компонентов по другую сторону пограничной кривой при изменении температуры и давления.

Независимо от всякой связи между критическими явлениями и поверхностными явлениями, авторы считают полезным указать,

* Правильнее «скачок» (авторы).

** Имеются в виду только критические явления, а не фазовые переходы второго рода.

что обращения дисперсной системы вообще не должно быть вблизи критической точки. Рассмотрим двухфазное равновесие жидкость—пар в однокомпонентной системе. Пусть общий объем двухфазной системы равен критическому объему. Когда при нагревании при постоянном объеме система окажется вблизи критической фазы, то количество жидкой фазы будет равно количеству паровой фазы и это равенство будет соблюдаться вплоть до наступления критической точки. Вблизи критической точки объемы сосуществующих фаз, как и прочие их свойства, мало отличаются друг от друга, и различие непрерывно исчезает по мере приближения к критической точке. Поэтому вблизи критической точки должно происходить взаимное диспергирование фаз, а вовсе не исключительное диспергирование одной фазы в другой. Это взаимное диспергирование фаз будет сохраняться вплоть до критической точки и исчезнет в ней вместе с исчезновением двух фаз. Итак, при пересечении пограничной кривой в критической точке, заканчивающей равновесие жидкость—пар в однокомпонентной системе, обращения дисперсной системы произойти не может, скачок же c_v тем не менее происходит.

Еще одно замечание. Если даже по какой-то непонятной причине обращение дисперсной системы и произойдет, то оно не должно сопровождаться скачком, так как характер поверхности раздела между фазами не изменится вблизи критической точки от такого обращения.

По одному из двух допущений, которые были сделаны при выводе уравнения для скачка, даже сильно развитая поверхность раздела между фазами не влияет на термодинамические свойства системы, например объем, теплосодержание. Поэтому лучшим доказательством, если не совершенно ничтожной, то во всяком случае второстепенной роли поверхностных явлений в термодинамике критических явлений, служит превосходная качественная и вполне удовлетворительная количественная передача экспериментальных данных уравнениями для скачков.

О некоторых теориях критических явлений

В задачу настоящей статьи не входит исчерпывающий разбор экспериментальных и теоретических ошибок, накопившихся после смерти А. Г. Столетова в учении о критических явлениях². С одной стороны, такой разбор оказался бы по необходимости весьма обширным; с другой стороны, в нем нет острой необходимости после того, как классическая теория критических явлений получила прямое подтверждение своей справедливости. Поэтому авторы сочли возможным ограничиться некоторыми замечаниями.

Центральным пунктом теории критических явлений, развиваемой Майером³⁵, является допущение, что пограничная кривая (например, $P—v$ у однокомпонентных систем, $T—N_2$ у двухкомпо-

нентных систем) заканчивается не критической точкой, а (математически) горизонтальной прямой конечного протяжения.

Экспериментальный материал, который Майер приводит в подтверждение своей теории, весьма неубедителен. Наличие горизонтального участка конечного протяжения на пограничной кривой $P-v$ у этилена³⁶ является гравитационным эффектом, а главное, противоречит конечному значению скачка c_v в критической точке этого вещества. Наличие горизонтального участка конечного протяжения на кривых p_2-N_2 у системы триэтиламин—вода³⁷ снова противоречит конечному значению скачков c_{P,N_2} и $(\partial v/\partial T)_{P,N_2}$ при пересечении пограничной кривой $T-N_2$ у этой системы в критической точке.

Конечные значения скачков при пересечении пограничных кривых в их критических точках, экспериментально обнаруженные у двух однокомпонентных систем и ряда двухкомпонентных систем (но обнаруженные во всех случаях, когда производились подобные измерения), лишают теорию Майера всеобщности.

Пока экспериментально не будут обнаружены скачки с бесконечно большим значением при пересечении пограничных кривых в их критических точках, до тех пор теория Майера не может претендовать даже на ограниченную применимость. При бесконечно большом значении скачка, когда пограничная кривая должна быть параболой не ниже четвертой степени, можно хоть аргументировать неизбежностью ошибок измерений, не позволяющих отличить параболу с высоким (четным) показателем степени от математически горизонтального участка пограничной кривой.

Парабола с нечетным показателем степени вообще исключена как уравнение пограничной кривой в окрестности критической точки.

Для равновесия жидкость—пар в однокомпонентных системах Гуггенгейм³⁸ предложил эмпирическое уравнение для пограничной кривой плотность—температура, которое вблизи критической точки превращается в уравнение (11), но с нечетным показателем степени ($m-1=3$). Поэтому эмпирическое уравнение Гуггенгейма, хорошо передающее экспериментальные данные вдали от критической точки, вблизи критической точки является совершенно ошибочным. Для таких веществ, как двуокись углерода и этилен, уравнение Гуггенгейма дважды ошибочно, так как оно требует бесконечно большого скачка c_v при пересечении пограничной кривой в критической точке, опыт же обнаруживает скачок с конечным значением.

Цимм³⁹ также ошибся, когда для пограничной кривой $T-N_2$ вблизи критической точки двухфазного равновесия жидкость—жидкость в системе перфторметилциклогексан—четырёххлористый углерод предложил уравнение (20), но с нечетным показателем степени ($r-1=3$). Если даже измерения обнаружат (в чем авторы весьма сильно сомневаются) бесконечно большое значение

скачка $[c_{P, N_2}, (\partial v / \partial T)_{P, N_2}]$ при пересечении пограничной кривой $T-N_2$ в критической точке этой системы, то и тогда нечетный показатель степени является исключенным. Показатель степени в случае бесконечно большого скачка может быть равен четырем или большему четному числу.

Центральным пунктом теории обобщенных критических явлений, развиваемой В. К. Семенченко⁴⁰, является допущение о тождестве критических явлений и фазовых переходов второго рода. Основанием к такому допущению служит наличие скачков как в критической точке, так и в точке фазового перехода второго рода.

Общей причиной скачков в обоих случаях является изменение скачком условий при прохождении как через критическую точку, так и через точку фазового перехода второго рода. Но на этом общность и заканчивается, так как изменения совершенно различны в обоих случаях. Критическая точка лежит на границе между двухфазной и однофазной областями. В точке фазового перехода второго рода симметрия вещества меняется скачком, состояние же его меняется непрерывно⁷⁷. Критические явления и фазовые переходы второго рода возникают различно. Поэтому не может быть и, действительно, нет тождественности между критическими явлениями и фазовыми переходами второго рода, а существует лишь частичное сходство.

Словесная характеристика, как она дана Гиббсом—Столетовым, сущности критических явлений и математическое выражение этой характеристики¹ вполне адекватны. Критическая фаза как предельный случай двухфазного равновесия должна обладать особенностями, всегда характерными для этого равновесия. Особенность же любого двухфазного равновесия в системе с любым количеством компонентов состоит в том, что в равновесной двухфазной системе можно изменять экстенсивные свойства—общую энтропию системы, общий объем системы, общие для всей системы числа молей компонентов без изменения интенсивных величин—температуры, давления и химических потенциалов компонентов. Эту особенность двухфазной равновесной системы Гиббс¹ и положил в основу термодинамики критических явлений*.

Точка фазового перехода второго рода не возникает из двухфазного равновесия; особенностью, присущей двухфазному равновесию, она обладать не может; уравнения критической фазы, выведенные Гиббсом, к ней неприменимы.

В. К. Семенченко⁴¹ для вывода обобщенных уравнений, которые он считает справедливыми как для критической фазы, так и для точки фазового перехода второго рода, положил в основу непонятное для авторов допущение о постоянстве экстенсивных свойств системы при изменении интенсивных свойств. Для двухкомпо-

* Термодинамика критических явлений по Гиббсу подробнее, чем у Гиббса, изложена у И. Р. Кричевского⁸.

нентной системы (случай, который мы, вслед за В. К. Семенченко, рассматриваем для простоты) уравнения принимают вид:

$$\left. \begin{aligned} dV &= \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_{T, n} dP + \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{P, n} dT = 0 \\ dS &= \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_{T, n} dP + \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{P, n} dT = 0 \end{aligned} \right\} \quad (83)$$

где n —число молей компонента.

Для характеристики критической фазы, принимаемой как предельный случай двухфазного равновесия, система уравнений (83) ошибочна по той причине, что в природе не существует двухфазных равновесий в однокомпонентной системе, у которых можно было бы изменять давление и температуру при одновременном постоянстве объема и энтропии.

Система уравнений (83) останется ошибочной, если даже не связывать сущность критических явлений с окончанием двухфазного равновесия. Действительно, чтобы изменение давления с температурой при постоянном объеме не сопровождалось изменением энтропии, необходимо, чтобы теплоемкость при постоянном объеме была равна нулю $[(\partial s / \partial T)_{V, n} = c_V / T$

$$c_{v, k} = 0 \quad (84)$$

Хорошо же известно, что $c_{v, k}$ для критической фазы, заканчивающей равновесие жидкость—пар в однокомпонентной системе, имеет отличное от нуля конечное значение. В точке фазового перехода второго рода c_v тоже имеет отличное от нуля конечное значение.

Тот факт, что из системы уравнений (83) вытекает как следствие ошибочное уравнение (84) можно доказать и вычислениями В. К. Семенченко⁴¹, если их довести до конца. В. К. Семенченко, решая функциональный определитель системы уравнений (83), получил уравнение

$$c_P = -T \frac{\left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_{P, n}^2}{\left(\frac{\partial v}{\partial P} \right)_{T, n}} \quad (85)$$

С другой стороны, хорошо известно термодинамическое уравнение

$$c_P - c_v = -T \frac{\left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_{P, n}^2}{\left(\frac{\partial v}{\partial P} \right)_{T, n}} \quad (86)$$

Из сопоставления уравнений (85) и (86) следует опровергаемое экспериментальными данными ошибочное уравнение (84), свидетельствующее об ошибочности исходной системы уравнений (83).

Скачки $(\partial E/\partial T)_{v, N_2} (=c_{v, N_2}), (\partial H/\partial T)_{P, N_2} (=c_{P, N_2}), (\partial v/\partial T)_{P, N_2}$ и других производных обусловлены тем, что в точке, для которой находятся производные, условия меняются скачком. Точка лежит, например, на пограничной кривой фазового равновесия или на кривой фазовых переходов второго рода. Без изменения скачком условий в точке в ней не могут меняться скачком значения производных. Поэтому лишены основания рассуждения о скачке c_p в гомогенной области, лежащей вблизи критической точки, заканчивающей равновесие жидкость—пар в однокомпонентной системе.

Подвод тепла к равновесной двухфазной однокомпонентной системе при постоянном давлении не сопровождается изменением температуры ($dT=0$). Поэтому общая теплоемкость при постоянном давлении равновесной двухфазной однокомпонентной системы ($c_{p, \text{гет.}}$) равна бесконечности. Критическая точка как предельный случай двухфазного равновесия должна обладать этой же особенностью

$$\begin{aligned} \lim c_p &\rightarrow \infty \\ P &\rightarrow P_k \\ T &\rightarrow T_k \end{aligned} \quad (87)$$

Это уравнение было уже известно Гиббсу¹.

В однофазной области вблизи критической точки c_p должно иметь, вследствие непрерывного изменения свойств системы, очень большие значения и по необходимости («геометрической необходимости», как писал А. Г. Столетов²) проходить через максимум. Авторы поэтому не могут разделить удивления, высказываемого в некоторых работах по поводу «аномального» хода c_p вблизи критической точки. Пора перестать называть явления (в том числе и скачки производных), которые полностью согласуются с теорией, аномальными.

Наряду с попытками увидеть скачок производной там, где его не могло быть, были рассмотрены такие скачки там, где они реально существуют. Так, канадские исследователи^{11, 12} не обнаружили скачка c_v в критической точке этилена, а голландские исследователи¹³—скачка c_v в критической точке двуокиси углерода. Голландские исследователи считали, что происходит резкий, но непрерывный рост теплоемкости при прохождении через критическую точку. Они даже усомнились в правильности своих же вычислений³ c_v по ими же полученным данным $P-v-T$ для двуокиси углерода¹⁵. Голландские исследователи и правильно вычисляли и точно измеряли, но только просмотрели существование скачка. Повидимому, они формально поняли положение о непрерывности свойств при прохождении через критическую точку.

Существование скачка может быть полностью понято, если принять основное положение классической теории критических явлений: критическая фаза представляет собой конец двухфазного

равновесия, когда обе равновесно сосуществующие фазы становятся тождественными. Поэтому существование скачков в критической точке является убедительным доказательством справедливости классической теории критических явлений.

Выводы

Для подтверждения правильности классической теории критических явлений необходимо было подвергнуть экспериментальной проверке ряд вопросов. Необходимо было проверить, во-первых, основное положение теории о том, что критическая точка есть именно точка, а не целая область состояний, и что она является концом двухфазного равновесия, где сосуществующие фазы становятся тождественными. Необходимо было установить однозначно, какую форму имеют пограничная кривая и критическая изотерма вблизи критической точки и, следовательно, какая из производных, например, от давления по объему (для однокомпонентных систем) или от химического потенциала по составу (для двухкомпонентных систем), первой имеет конечное значение.

Те термодинамические соотношения классической теории критических явлений, которые даны для критической точки еще Гиббсом и которые рассматриваются и в современной термодинамике, выведены при некоторых допущениях, справедливость которых также должна быть доказана экспериментально. Эта касается в первую очередь пренебрежения поверхностными силами. Между тем вблизи критической точки, где происходит сильное взаимное диспергирование фаз, данное допущение требует доказательства. Это относится и к предположению, что критическая точка не имеет математических особенностей и пограничная кривая вблизи критической точки является аналитической кривой.

Положительное решение этих вопросов удалось получить вследствие применения нового метода исследования—метода «скачка» некоторых свойств системы при пересечении пограничной кривой в критической точке. Уравнения, связывающие «скачок» с формой пограничной кривой, были выведены в том предположении, что критическая точка не обладает математическими особенностями и что даже сильно развитая поверхность между сосуществующими фазами не сказывается на их термодинамических свойствах. Совпадение значений скачков, вычисленных по этим уравнениям, с экспериментально измеренными значениями свидетельствует о справедливости сделанных допущений.

Экспериментальные данные показали, что скачки производных, при пересечении пограничной кривой в критической точке, имеют конечные значения. Следовательно, пограничная кривая вблизи критической точки является параболой, критическая изотерма есть кривая третьего порядка, и первой производной, отличной от нуля (например, от давления по объему для однокомпонентных систем или от химического потенциала компонента по составу для двухкомпонентных систем), является третья производная.

При конечном значении скачка производной на пограничной кривой вблизи критической точки не может существовать горизонтального участка конечного протяжения, как это утверждает теория Майера. Поэтому критическая точка, в которой заканчивается двухфазное равновесие, где сосуществующие фазы становятся тождественными, действительно является точкой, а не целой областью существования.

Скачки при пересечении пограничной кривой и скачки при пересечении кривой фазовых переходов II рода существенно различаются. Было показано, что уравнения Гиббса, характеризующие критическую фазу как таковую, не могут характеризовать точку фазового перехода II рода.

Общим итогом всего исследования является подтверждение справедливости классической теории критических явлений и конкретизация ее основных положений.

Литература

1. Дж. В. Гиббс, Термодинамические работы, Гостехтеоретиздат, 1950.
2. А. Г. Столетов, Собрание сочинений, Гос. Изд. техн.-теорет.-лит., т. I, 1939; т. II, 1941.
3. A. Michels, A. Bijl, C. Michels, Proc. Roy. Soc. L., **A160**, 376 (1937).
4. И. Д. ван-дер-Ваальс, Ф. Констамм, Курс термостатики, ч. I и 2, ОНТИ, 1936.
5. Р. Курант, Курс дифференциального и интегрального исчисления, ГНТИ, 1931.
6. W. Schottky, H. Ulich, C. Wagner, Thermodynamik, Berlin, 1929.
7. И. Р. Кричевский, ДАН СССР, **83**, 435 (1952).
8. И. Р. Кричевский, Фазовые равновесия в растворах при высоких давлениях, Госхимиздат, 1952.
9. И. Р. Кричевский, Н. Е. Хазанова, Л. Р. Левинзон, ДАН СССР, **94**, 509 (1954).
10. И. Р. Кричевский, Н. Е. Хазанова, Л. Р. Линшиц, ДАН СССР, **100**, 737 (1955).
11. D. B. Pall, J. W. Broughton, O. Maass, Canad. J. Res., **B16**, 230 (1938).
12. D. B. Pall, O. Maass, Canad. J. Res., **B16**, 449 (1938).
13. A. Michels, J. Strijland, Physica, **18**, 613 (1952).
14. A. Michels, B. Blaisse, C. Michels, Proc. Roy. Soc. L., **A160**, 358 (1937).
15. A. Michels, C. Michels, Proc. Roy. Soc. L., **A153**, 201 (1935).
16. A. Michels, C. Michels, H. Wouters, Proc. Roy. Soc. L., **A153**, 214 (1935).
17. M. A. Weinberger, W. G. Schneider, Canad. J. Chem., **30**, 422 (1952).
18. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, Статистическая механика, Гос. изд. техн.-теорет. лит., 1952.
19. H. W. Habgood, W. G. Schneider, Canad. J. Chem., **32**, 98 (1954).
20. H. W. Habgood, W. G. Schneider, Canad. J. Chem., **32**, 164 (1954).
21. В. К. Семенченко, В. П. Скрипов, ЖФХ, **25**, 362 (1951).
22. G. Jura, D. Fraga, G. Maki, J. H. Hildebrand, Proc. Nat. Acad. Sci., **39**, 19 (1953).
23. К. Г. Хомяков, В. А. Холлер, М. А. Некрашевич, ЖФХ, **25**, 1469 (1951).
24. Х. И. Амирханов, И. Г. Гурвич, ДАН СССР, **91**, 221 (1953).

24. В. А. Холлер, К. Г. Хомяков, ДАН СССР, **90**, 199 (1953).
 25. O. K. Howell, Proc. Roy. Soc. L., **A137**, 418 (1932).
 26. J. Timmermans, J. chim. phys., **20**, 491 (1923).
 27. J. B. Ferguson, J. Phys. Chem., **39**, 757 (1927).
 28. A. E. Hill, W. M. Malisoff, J. Am. Chem. Soc., **48**, 918 (1926).
 29. R. Dolique, Bull. Sci. Pharm., **39**, 129 (1932); C. R., **194**, 289 (1932).
 30. A. N. Campbell, J. R. Campbell, J. Am. Chem. Soc., **59**, 2481 (1937).
 31. J. L. Сорр, D. H. Everett, Disc. Farad. Soc., № 15, 174 (1953).
 32. Р. Фаулер, Э. Гуггенхейм, Статистическая термодинамика, Издательство, 1949.
 33. J. Prigogine, Disc. Farad. Soc., № 15, 286 (1953).
 34. В. К. Семенченко, Известия сектора Физико-химического анализа, **19**, 26 (1949).
 35. Д. Майер, М. Гепперт-Майер, Статистическая механика, Издательство, 1952.
 36. J. R. Dacey, K. L. McIntosh, O. Maass, Canad. J. Res., **B17**, 206, 276 (1939); S. G. Mason, S. N. Aldrett, O. Maass, Canad. J. Res., **B18**, 103, 118 (1940); **B26**, 592 (1949).
 37. L. Roberts, J. E. Mayer, J. Chem. Phys., **9**, 852 (1941); J. E. Mayer, Changements de phases, Paris, 1952, p. 35.
 38. E. A. Guggenheim, J. Chem. Phys., **13**, 253 (1945).
 39. B. H. Zimm, J. Chem. Phys., **20**, 538 (1952).
 40. В. К. Семенченко, ЖФХ, **21**, 1461 (1947); Вестник МГУ, № 11, 103 (1948); ЖФХ, **26**, 1337 (1952).
 41. В. К. Семенченко, ЖФХ, **25**, 121 (1951).
 42. А. Е. Шейндин, Теплоэнергетика, № 3, 26 (1954).
-

Кандидат хим. наук П. Е. БОЛЬШАКОВ

СМАЧИВАЕМОСТЬ ТВЕРДЫХ ТЕЛ ЖИДКОСТЯМИ В ПРИСУТСТВИИ СЖАТЫХ ГАЗОВ

Сообщение второе

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ ПО СМАЧИВАЕМОСТИ ТВЕРДЫХ ТЕЛ ЖИДКОСТЯМИ В ПРИСУТСТВИИ СЖАТЫХ ГАЗОВ

Изучению поверхностных явлений посвящено большое число исследований. Однако работы в этой области, как правило, относятся к исследованиям при атмосферном давлении. В связи с широким применением техники высоких давлений в химической и нефтяной промышленности сведения о поверхностном натяжении на границе жидкость—газ—твердое тело имеют не только теоретическое, но и большое практическое значение.

Применив описанную ранее методику^{1,2}, мы провели изучение смачиваемости металлов жидкостями (табл. 1).

Таблица 1

Системы, изученные при исследовании смачиваемости твердых тел жидкостями в присутствии сжатых газов

Твердос тело	Вода и смазочное масло при давлении, атм				Вода, метанол и смазочное масло МЗ-3 при давлении 1—800 атм	Вода и смесь 80% глицерина + 20% воды при давлении 1—300 атм		Вода при давлении, атм	
	1—800		1—100			1—300		1—800	1—60
	25°	25°	50°	25°		25°	50°	25°	25°
Никель . . .	N ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₄	CO ₂	—	C ₂ H ₄	C ₂ H ₄	—	—
Хром . . .	N ₂	—	—	CO ₂	—	—	—	—	—
Железо . . .	—	—	—	CO ₂	H ₂	—	—	—	—
Бронза . . .	—	C ₂ H ₄	C ₂ H ₄	CO ₂	H ₂ , N ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₄	—	—
Серый чугун	N ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₄	CO ₂	H ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₄	—	—
Сталь 4 . . .	N ₂	—	—	CO ₂	H ₂	—	—	—	—
Сталь ЭЖ-2	N ₂	—	—	CO ₂	—	—	—	—	—
Сталь ЭЯ1-Т	N ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₄	CO ₂	—	C ₂ H ₄	C ₂ H ₄	—	—
Парафин . .	—	—	—	—	H ₂	—	—	N ₂	CO ₂

В наших исследованиях очистку азота и водорода от кислорода мы производили при атмосферном давлении медно-аммиачным раствором. Очищенный азот (водород) собирали в газгольдер, откуда газ проходил через сосуд с активированным углем и хлористым

кальцием, осажденным на силикагеле, где газ очищался от паров масла и воды. Газ хранился в резервуаре высокого давления.

Для очистки синтетического этилена от масла газ из баллона при давлении 35 *атм* проходил с небольшой скоростью через колонку, наполненную активированным углем марки АР-3, и поступал в стальной сосуд емкостью 1,3 л, охлаждаемый твердой двуокисью углерода. Когда температура сосуда достигала минус 40—45°, что соответствовало давлению насыщенного пара этилена 14—12,5 *атм*, открывали установленный на сосуде вентиль. Этилен из колонки с углем АР-3 поступал на сжижение. Время от времени доступ этилена прекращали, чтобы дать понизиться температуре сосуда, затем вентиль снова открывали. Если после многократного повторения этой операции давление в баллоне с этиленом не падало, считали, что стальной сосуд заполнен жидким этиленом, и процесс сжижения прекращали. Сосуд отъединяли от колонки с углем и удаляли скопившиеся в нем инертные углеводороды путем испарения части жидкого этилена в атмосферу. Закрывали вентиль, вынимали из термостата сосуд и давали ему постепенно нагреваться до комнатной температуры. Жидкий этилен переходил в газообразное состояние, и давление в сосуде достигало 600—700 *атм*.

До поступления в установку по изучению смачиваемости этилен из стального сосуда проходил через колонку, загруженную свежим активированным углем марки АР-3.

Третью часть жидкой двуокиси углерода испаряли из баллона в атмосферу, остальное использовали для работы.

Для опытов применяли бидистиллат воды.

Таблица 2

Химический состав металлов, использованных для изучения смачиваемости при высоком давлении

Наименование металла	Состав добавок, %								
	C	Mn	Si	S	P	Cr	Ni	Ti	
Чистое железо (Fe-99,84%) . .	0,02—0,05	0,03	0,07	0,003	0,007	—	—	—	
Сталь 4 (под.) . .	0,18—0,27	0,4—0,7	0,12—0,3	0,055	0,05	—	—	—	
« ЭЖ-2 . . .	0,14—0,22	≤0,5	0,7	≤0,03	≤0,0035	12—14,5	≤0,6	—	
« ЭЯ1-Т . . .	≤0,14	0,3—0,7	≤0,8	≤0,02	≤0,03	17—19	8—9,5	0,5—0,8	

Бронза СЦС (антифрикционная 5—5—5) содержала следующие добавки, %: Sn—4—6, Zn—4—6, Pb—4—6, Sb—0,5, Fe—0,4 Al—0,05.

Бронза СЦС (антифрикционная 5—5—5) содержала следующие добавки, %: Sn—4—6, Pb—4—6, Sb—0,5, Fe—0,4, Al—0,05.

Метиловый спирт дважды обезвоживали сульфатом меди и перегоняли. Плотность его при 25° равнялась $0,7857 \text{ г/см}^3$.

Смазочное масло марки МЗ-3 очищали от механических примесей фильтрованием; влагу и летучие компоненты удаляли кипячением при 100° под вакуумом. Плотность очищенного смазочного масла равнялась $0,8932 \text{ г/см}^3$ при 30° .

Удельный вес чистого глицерина, из которого готовилась смесь, равен $1,246 \text{ г/см}^3$ при 20° , удельный вес раствора из 80% (весовых) глицерина и 20% воды составлял $1,213 \text{ г/см}^3$ при 20° .

Химический состав исследованных металлов приведен в табл. 2.

Средние значения краевых углов смачиваемости, полученные из всех параллельных определений, приведены в табл. 3—14 и на рис. 1—18.

Таблица 3
Смачиваемость металлов водой в присутствии сжатого водорода* при 25°

P кг/см^2	Бронза		Железо		Сталь 4		Серый чугун	
	θ°	$\cos \theta$	θ°	$\cos \theta$	θ°	$\cos \theta$	θ°	$\cos \theta$
1	89	0,0087	85	0,0828	79	0,1965	75	0,2672
100	97	-0,1147	93	-0,0538	88	0,0421	81	0,1550
200	101	-0,1867	97	-0,1274	92	-0,0436	85	0,0872
300	104	-0,2391	100	-0,1765	96	-0,1031	88	0,0363
400	106	-0,2811	103	-0,2193	99	-0,1518	90	-0,0072
500	108	-0,3160	105	-0,2532	101	-0,1907	93	-0,0450
600	110	-0,3421	106	-0,2798	103	-0,2207	94	-0,0754
700	111	-0,3653	108	-0,3021	104	-0,2432	96	-0,1016
800	113	-0,3880	109	-0,3256	105	-0,2644	97	-0,1262

* В таблице указаны значения углов смачивания в целых градусах, а величины косинусов соответствуют точному значению углов в градусах и минутах.

Экспериментальные данные показывают, что смачиваемость никеля, хрома, сталей 4, ЭЖ-2 и ЭЯ1-Т, бронзы, чистого железа и серого чугуна водой, смазочным маслом, метанолом и раствором глицерина с водой во всех исследованных случаях ухудшается с увеличением давления газа (водорода, азота, углекислого газа и этилена). Наибольшее абсолютное значение смачиваемости имеет метанол, затем смазочное масло. Краевой угол метанола в присутствии сжатого до 800 *атм* азота составляет для исследованных металлов $13\text{—}24^{\circ}$ и смазочного масла $21\text{—}46^{\circ}$.

Краевой угол воды при тех же условиях составляет, в зависимости от металла, $115\text{—}128^{\circ}$.

В присутствии же сжатого от 1 до 60 *атм* углекислого газа метанол полностью смачивает все исследованные металлы.

Из исследованных металлов сравнительно худшую смачиваемость имеют бронза и хром, остальные же металлы во всех случаях имеют очень близкие между собой значения краевых углов.

Природа газа оказывает влияние на смачиваемость исследованных металлов. Изучение смачиваемости такого гидрофобного

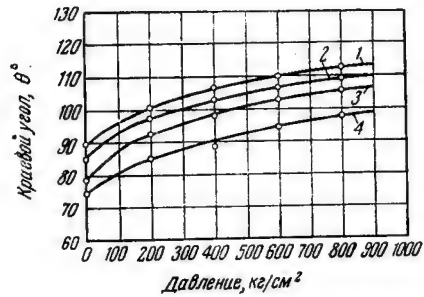


Рис. 1. Смачиваемость металлов водой в присутствии сжатого водорода при 25°C:
1—бронза; 2—железо; 3—Ст. 4; 4—серый чугун.

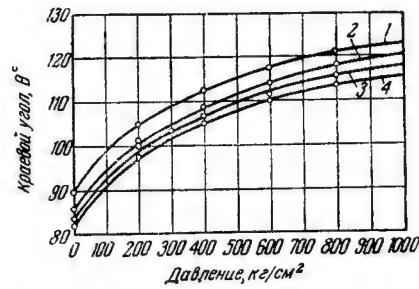


Рис. 2. Смачиваемость металлов водой в присутствии сжатого азота при 25°C:
1—хром; 2—никель; 3—сталь ЭЯ1-Т; 4—сталь ЭЖ-2.

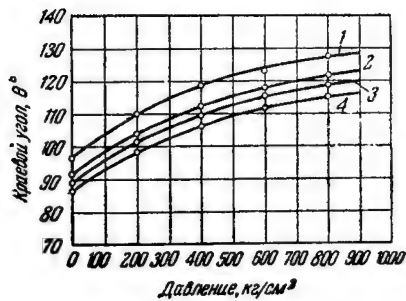


Рис. 3. Смачиваемость металлов водой в присутствии сжатого азота при 25°C:
1—бронза; 2—железо; 3—Ст. 4; 4—серый чугун.

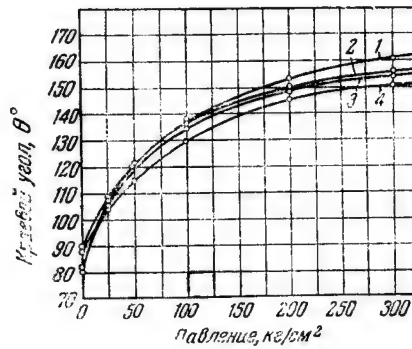


Рис. 4. Смачиваемость металлов водой в присутствии сжатого этилена при 25°C:
1—бронза; 2—никель; 3—сталь ЭЯ1-Т; 4—серый чугун.

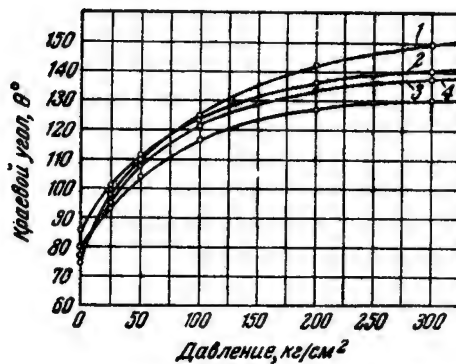


Рис. 5. Смачиваемость металлов водой в присутствии сжатого этилена при 50°C:
1—бронза; 2—никель; 3—сталь ЭЯ1-Т; 4—серый чугун.

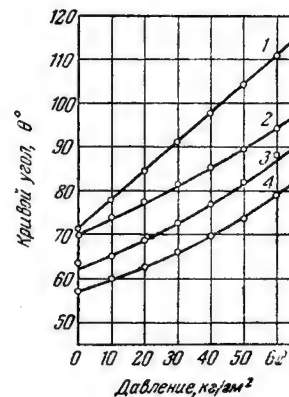


Рис. 6. Смачиваемость металлов водой в присутствии сжатого углекислого газа при 25°C:
1—хром; 2—сталь ЭЯ1-Т; 3—сталь ЭЖ-2; 4—никель.

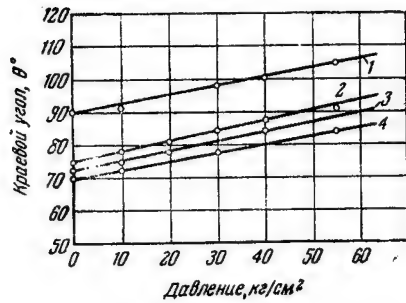


Рис. 7. Смачиваемость металлов водой в присутствии сжатого углекислого газа при 25°C:

1—бронза; 2—чугун; 3—Ст.; 4—железо.

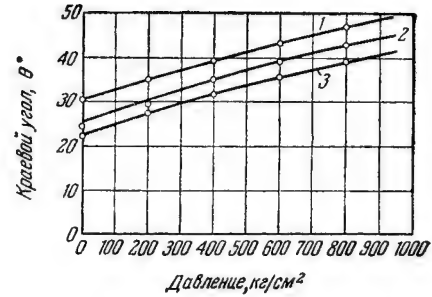


Рис. 8. Смачиваемость металлов смазочным маслом в присутствии сжатого азота при 25°C:

1—никель; 2—сталь ЭЖ-2 и ЭЯ1-Т; 3—хром.

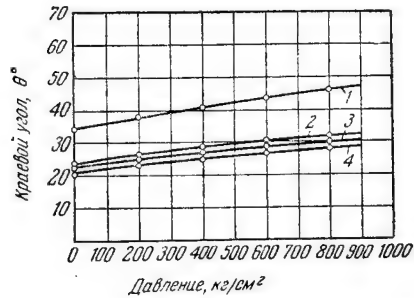


Рис. 9. Смачиваемость металлов смазочным маслом в присутствии сжатого азота при 25°C:

1—бронза; 2—серый чугун; 3—железо; 4—Ст.

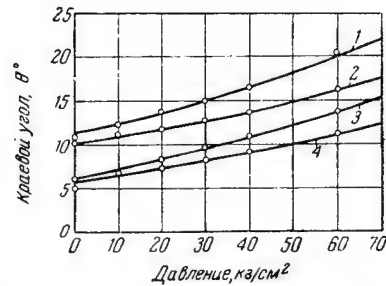


Рис. 10. Смачиваемость металлов смазочным маслом в присутствии сжатого углекислого газа при 25°C:

1—хром; 2—никель; 3—сталь ЭЖ-2; 4—сталь ЭЯ1-Т.

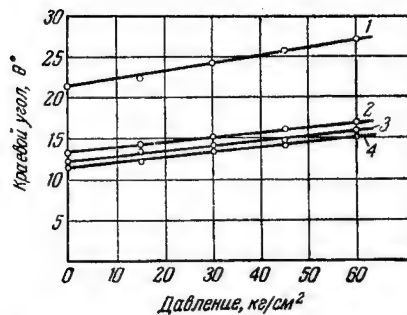


Рис. 11. Смачиваемость металлов смазочным маслом в присутствии сжатого углекислого газа при 25°C:

1—бронза; 2—железо; 3—серый чугун; 4—Ст.

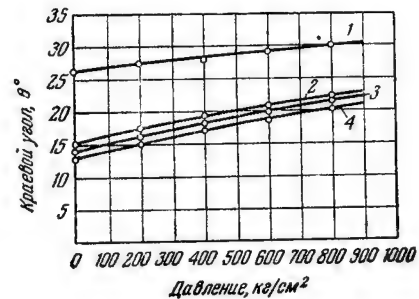


Рис. 12. Смачиваемость металлов смазочным маслом в присутствии сжатого водорода при 25°C:

1—бронза; 2—железо; 3—Ст.; 4—серый чугун.

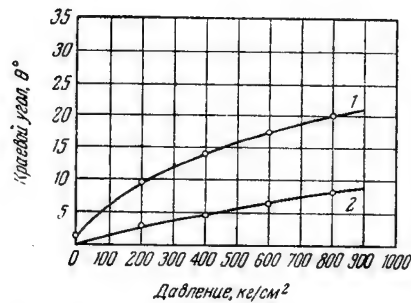


Рис. 13. Смачиваемость металлов метанолом в присутствии сжатого водорода при 25°C:
1—бронза; 2—железо.

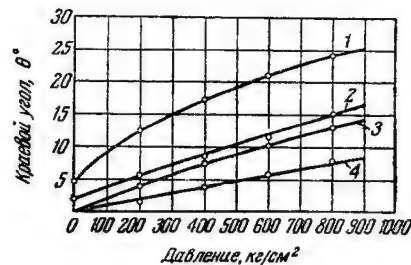


Рис. 14. Смачиваемость металлов метанолом в присутствии сжатого азота при 25°C:
1—бронза; 2—железо; 3—серый чугун; 4—Ст. 4.



Рис. 15. Смачиваемость парафина водой в присутствии сжатых азота и водорода при 25°C.

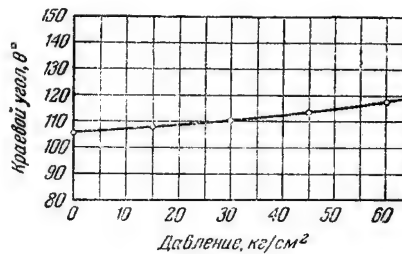


Рис. 16. Смачиваемость парафина водой в присутствии сжатого углекислого газа при 25°C.

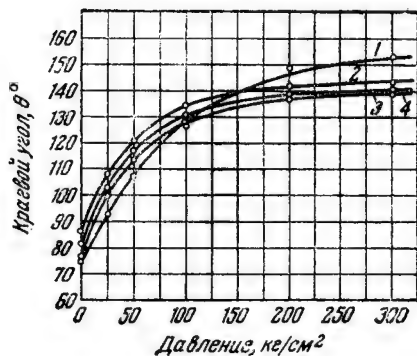


Рис. 17. Смачиваемость металлов раствором 80% глицерина + 20% воды в присутствии сжатого этилена при 25°C:
1—бронза; 2—никель; 3—сталь ЭЯ1-Т; 4—серый чугун.

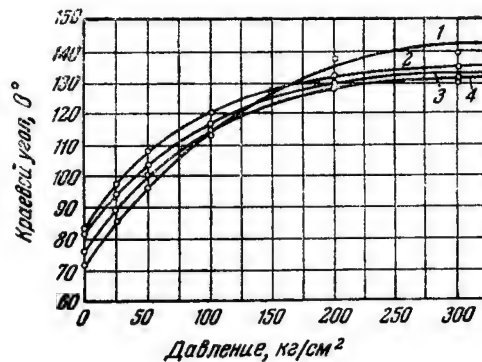


Рис. 18. Смачиваемость металлов раствором 80% глицерина + 20% воды в присутствии сжатого этилена при 50°C:
1—бронза; 2—никель; 3—сталь ЭЯ1-Т; 4—серый чугун.

Таблица 4

Смачиваемость металлов водой в присутствии сжатого азота при 25°

P кг/см ²	Никель		Сталь ЭЖ-2		Сталь ЭЯ1-Т		Хром		Бронза		Железо		Сталь 4		Серый чугун	
	θ°	$\cos \theta$	θ°	$\cos \theta$	θ°	$\cos \theta$	θ°	$\cos \theta$	θ°	$\cos \theta$	θ°	$\cos \theta$	θ°	$\cos \theta$	θ°	$\cos \theta$
1	86	0,0756	82	0,1435	83	0,1205	89	0,0175	95	-0,0901	91	-0,0131	87	0,0494	83	0,1147
100	95	-0,0886	92	-0,0277	93	-0,0508	98	-0,1407	104	-0,2433	99	-0,1478	96	-0,1045	93	-0,0523
200	101	-0,1851	97	-0,1290	99	-0,1550	104	-0,2349	110	-0,3420	104	-0,2405	102	-0,1994	98	-0,1422
300	105	-0,2616	102	-0,2008	103	-0,2306	108	-0,3131	115	-0,4173	108	-0,3169	106	-0,2770	102	-0,2178
400	108	-0,3187	105	-0,2588	107	-0,2887	112	-0,3746	119	-0,4773	112	-0,3800	110	-0,3393	106	-0,2800
500	112	-0,3678	108	-0,3049	110	-0,3353	115	-0,4253	122	-0,5277	116	-0,4305	113	-0,3907	109	-0,3297
600	114	-0,4081	110	-0,3407	112	-0,3719	117	-0,4566	124	-0,5628	118	-0,4670	116	-0,4305	111	-0,3653
700	116	-0,4345	111	-0,3651	113	-0,3961	119	-0,4874	126	-0,5878	120	-0,4937	117	-0,4566	114	-0,4001
800	118	-0,4708	113	-0,3975	116	-0,4305	121	-0,5113	129	-0,6225	122	-0,5287	120	-0,4937	115	-0,4226

Таблица 5

Смачиваемость металлов водой в присутствии сжатого углекислого газа при 25°

P кг/см ²	Никель		Сталь ЭЖ-2		Сталь ЭЯ1-Т		Хром		Бронза		Железо		Сталь 4		Серый чугун	
	θ°	$\cos \theta$	θ°	$\cos \theta$	θ°	$\cos \theta$	θ°	$\cos \theta$	θ°	$\cos \theta$	θ°	$\cos \theta$	θ°	$\cos \theta$	θ°	$\cos \theta$
1	57	0,5500	62	0,4724	70	0,3440	71	0,3214	90	-0,0043	70	0,3420	73	0,2965	75	0,2588
10	60	0,5054	65	0,4220	74	0,2800	78	0,2097	93	-0,0479	72	0,3007	76	0,2504	78	0,2079
20	63	0,4593	69	0,3646	78	0,2146	84	0,0970	96	-0,0959	75	0,2588	78	0,2022	81	0,1536
30	66	0,4094	72	0,3028	81	0,1508	91	-0,0148	98	-0,1449	78	0,2164	81	0,1507	85	0,0959
40	69	0,3510	77	0,2290	85	0,0835	97	-0,1284	101	-0,1922	80	0,1722	84	0,1001	88	0,0436
50	73	0,2854	82	0,1413	89	0,0114	104	-0,2415	104	-0,2377	83	0,1262	87	0,0480	91	-0,0145
60	78	0,2054	88	0,0379	94	-0,0732	111	-0,3564	107	-0,2840	85	0,0814	90	-0,0029	94	-0,0683

Таблица 6

Смачиваемость металлов водой в присутствии сжатого этилена

P кг/см ²	Бронза		Никель		Ст. ЭЯ1-Т		Серый чугун	
	θ°	$\cos \theta$	θ°	$\cos \theta$	θ°	$\cos \theta$	θ°	$\cos \theta$

25°

1	81	0,1564	89	0,0145	88	0,1271	86	0,0200
25	108	—0,3030	109	—0,3210	106	—0,2693	104	—0,2490
50	120	—0,5032	121	—0,5133	121	—0,5218	115	—0,4210
100	135	—0,7105	137	—0,7166	136	—0,7170	129	—0,6830
150	145	—0,8230	144	—0,8123	143	—0,8037	139	—0,7583
200	153	—0,8925	150	—0,8659	150	—0,8568	146	—0,8293
300	161	—0,9480	156	—0,9137	155	—0,9037	151	—0,8720

50°

1	75	0,2624	86	0,0698	77	0,2200	80	—0,1679
25	98	—0,1370	101	—0,1933	95	—0,0870	93	—0,0516
50	110	—0,3360	111	—0,3640	108	—0,3130	104	—0,2468
100	125	—0,5736	124	—0,5601	122	—0,5247	117	—0,4467
150	135	—0,7130	132	—0,6628	129	—0,6300	123	—0,5513
200	143	—0,7940	136	—0,7208	134	—0,6890	127	—0,6059
300	150	—0,8612	140	—0,7673	138	—0,7410	131	—0,6500

Таблица 7

Смачиваемость металлов смазочным маслом МЗ-3 в присутствии сжатого углекислого газа при 25°

P кг/см ²	Никель		Сталь ЭЖ-2		Сталь ЭЯ1-Г		Хром		Бронза		Железо		Сталь 4		Серый чугун	
	θ°	$\cos \theta$	θ°	$\cos \theta$	θ°	$\cos \theta$	θ°	$\cos \theta$	θ°	$\cos \theta$	θ°	$\cos \theta$	θ°	$\cos \theta$	θ°	$\cos \theta$
1	11	0,9820	6	0,9944	6	0,9944	12	0,9776	21	0,9315	13	0,9750	11	0,9796	12	0,9772
10	11	0,9806	7	0,9922	7	0,9929	13	0,9749	22	0,9250	14	0,9703	12	0,9775	13	0,9750
20	12	0,9787	8	0,9894	8	0,9913	14	0,9712	23	0,9182	15	0,9678	13	0,9750	14	0,9724
30	13	0,9757	10	0,9859	8	0,9894	15	0,9658	24	0,9106	15	0,9648	13	0,9727	14	0,9692
40	14	0,9720	11	0,9815	9	0,9871	17	0,9587	25	0,9038	16	0,9621	14	0,9700	15	0,9667
50	15	0,9667	12	0,9765	10	0,9843	18	0,9494	26	0,8955	17	0,9588	15	0,9674	15	0,9640
60	16	0,9602	14	0,9707	11	0,9808	20	0,9372	27	0,8890	17	0,9559	15	0,9644	16	0,9613

Таблица 8

Смачиваемость металлов смазочным маслом МЗ-3 в присутствии сжатого азота при 25°

P кг/см ²	Никель		Сталь ЭЖ-2		Сталь ЭЯ1-Г		Хром		Бронза		Железо		Сталь 4		Серый чугун	
	θ°	$\cos \theta$	θ°	$\cos \theta$	θ°	$\cos \theta$	θ°	$\cos \theta$	θ°	$\cos \theta$	θ°	$\cos \theta$	θ°	$\cos \theta$	θ°	$\cos \theta$
1	30	0,8638	25	0,9070	25	0,9100	22	0,9262	34	0,8274	23	0,9228	21	0,9346	24	0,9165
100	33	0,8418	28	0,8802	28	0,8856	25	0,9068	36	0,8081	24	0,9153	22	0,9272	25	0,9063
200	35	0,8184	31	0,8565	30	0,8634	27	0,8891	38	0,7907	25	0,9063	23	0,9194	26	0,8955
300	37	0,7960	34	0,8331	33	0,8408	29	0,8700	39	0,7735	26	0,8988	24	0,9130	27	0,8870
400	39	0,7735	36	0,8081	35	0,8188	32	0,8524	41	0,7547	27	0,8910	25	0,9063	28	0,8788
500	41	0,7518	38	0,7853	37	0,7973	34	0,8327	42	0,7392	28	0,8843	26	0,8994	29	0,8704
600	43	0,7294	40	0,7614	39	0,7744	36	0,8135	44	0,7224	29	0,8774	27	0,8930	30	0,8623
700	44	0,7133	42	0,7421	41	0,7564	37	0,7955	45	0,7061	30	0,8704	27	0,8870	31	0,8557
800	45	0,7040	43	0,7284	42	0,7436	39	0,7810	46	0,6916	30	0,8660	28	0,8830	32	0,8496

Таблица 9

Смачиваемость металлов смазочным маслом МЗ-3 в присутствии
сжатого водорода при 25°

P кг/см ²	Бронза		Железо		Сталь 4		Серый чугун	
	θ°	$\cos \theta$	θ°	$\cos \theta$	θ°	$\cos \theta$	θ°	$\cos \theta$
1	26	0,8955	15	0,9640	14	0,9700	13	0,9744
100	27	0,8914	16	0,9588	15	0,9650	14	0,9696
200	27	0,8870	17	0,9537	16	0,9600	15	0,9648
300	28	0,8830	18	0,9487	17	0,9550	16	0,9600
400	28	0,8788	19	0,9441	18	0,9497	17	0,9550
500	29	0,8753	20	0,9392	19	0,9450	18	0,9511
600	29	0,8719	21	0,9346	20	0,9400	19	0,9465
700	30	0,8689	21	0,9300	20	0,9352	20	0,9421
800	30	0,8660	22	0,9255	21	0,9304	20	0,9377

Таблица 10

Смачиваемость металлов метанолом в присутствии сжатого водорода при 25°

P кг/см ²	Бронза		Железо		Сталь 4		Серый чугун	
	θ°	$\cos \theta$	θ°	$\cos \theta$	θ°	$\cos \theta$	θ°	$\cos \theta$
1	1	0,9997	0	1,0000	0	1,0000	0	1,0000
100	6	0,9946	1	0,9997				
200	10	0,9863	2	0,9991				
300	12	0,9788	4	0,9981				
400	14	0,9703	5	0,9968				
500	16	0,9625	6	0,9952				
600	17	0,9550	6	0,9941				
700	19	0,9469	7	0,9920				
800	20	0,9397	8	0,9901				

Таблица 11

Смачиваемость металлов метанолом в присутствии сжатого азота при 25°

P кг/см ²	Бронза		Железо		Сталь 4		Серый чугун	
	θ°	$\cos \theta$	θ°	$\cos \theta$	θ°	$\cos \theta$	θ°	$\cos \theta$
1	5	0,9965	2	0,9994	0	1,0000	0	1,0000
100	9	0,9872	4	0,9978	1	0,9999	2	0,9996
200	12	0,9773	6	0,9954	2	0,9994	4	0,9978
300	15	0,9663	7	0,9922	3	0,9986	6	0,9952
400	17	0,9553	9	0,9881	4	0,9978	7	0,9920
500	19	0,9430	11	0,9832	5	0,9965	9	0,9880
600	21	0,9314	12	0,9777	6	0,9951	10	0,9838
700	23	0,9216	14	0,9724	7	0,9934	12	0,9793
800	24	0,9112	15	0,9663	8	0,9914	13	0,9744

Таблица 12

Смачиваемость парафина водой в присутствии сжатых газов при 25°

P кг/см ²	Азот		Водород		P кг/см ²	Углекислый газ	
	θ°	$\cos \theta$	θ°	$\cos \theta$		θ°	$\cos \theta$
1	107	—0,2880	105	—0,2638	1	106	—0,2680
100	115	—0,4258	111	—0,3517	10	107	—0,2892
200	120	—0,5006	114	—0,4075	20	109	—0,3153
300	124	—0,5566	117	—0,4471	30	110	—0,3458
400	127	—0,6028	119	—0,4763	40	112	—0,3808
500	130	—0,6431	120	—0,4993	50	115	—0,4188
600	133	—0,6794	121	—0,5181	60	118	—0,4600
700	136	—0,7138	122	—0,5349			
800	138	—0,7475	124	—0,5520			

Таблица 13

Смачиваемость металлов раствором 80% глицерина + 20% воды в присутствии сжатого этилена

Р кг/см ²	Бронза		Никель		Сталь ЭЯ1-Т		Серый чугун	
	θ°	cos θ	θ°	cos θ	θ°	cos θ	θ°	cos θ
25°								
1	75	0,2524	86	0,0628	82	0,1443	77	0,2278
25	93	-0,0430	108	-0,3070	103	-0,2250	100	-0,1730
50	108	-0,3000	121	-0,5120	117	-0,4559	114	-0,4010
100	127	-0,6047	135	-0,7010	130	-0,6446	128	-0,6110
150	140	-0,7695	140	-0,7607	136	-0,7213	134	-0,6970
200	149	-0,8563	142	-0,7861	139	-0,7540	137	-0,7343
300	154	-0,8946	144	-0,8111	141	-0,7780	140	-0,7533
50°								
1	72	0,3125	83	0,1147	82	0,1371	76	0,2356
25	86	0,0765	97	-0,1289	94	-0,0756	89	0,0130
50	96	-0,1075	108	-0,3100	104	-0,2355	101	-0,1850
100	114	-0,4117	121	-0,5100	117	-0,4526	115	-0,4210
150	128	-0,6114	128	-0,6150	125	-0,5790	124	-0,5530
200	138	-0,7480	132	-0,6708	130	-0,6463	129	-0,6253
300	140	-0,7707	136	-0,7128	132	-0,6728	132	-0,6713

Таблица 14

Смачиваемость металлов смазочным маслом МЗ-3 в присутствии сжатого этилена

Р кг/см ²	Бронза		Никель		Сталь ЭЯ1-Т		Серый чугун	
	θ°	cos θ	θ°	cos θ	θ°	cos θ	θ°	cos θ
25°								
1	25	0,9080	29	0,8762	23	0,9210	17	0,9575
25	23	0,9230	27	0,8942	20	0,9380	15	0,9640
50	20	0,9380	24	0,9125	18	0,9533	14	0,9714
100	15	0,9665	18	0,9516	10	0,9859	10	0,9846
50°								
1	10	0,9855	24	0,9148	19	0,9431	16	0,9608
25	9	0,9880	22	0,9277	18	0,9527	15	0,9668
50	7	0,9920	20	0,9416	16	0,9638	12	0,9780
100	4	0,9970	14	0,9702	9	0,9877	8	0,9915

вещества, как парафин, позволяет лучше установить зависимость смачиваемости от давления и природы газа (табл. 15).

Значения краевых углов (табл. 15) уменьшаются в зависимости от природы газа в порядке: углекислый газ—азот—водород.

Таблица 15
Смачиваемость парафина водой в присутствии сжатых газов при 25°

Р, кг/см ²	Краевой угол смачиваемости, θ°		
	СО ₂	N ₂	H ₂
1	106	107	105
60	118	113	109
800	—	138	124

Чем менее идеален газ, тем быстрее ухудшается смачиваемость с увеличением давления. Поэтому можно ожидать значительного изменения смачиваемости металлов жидкостями в присутствии сжатых углеводородов. Это полностью подтверждается исследованием смачиваемости бронзы, стали ЭЯ1-Т, чугуна и никеля водой и раствором глицерина с водой в присутствии сжатого от 1 до 300 атм одного из представителей углеводородов—этилена при 25 и 50°.

Смачиваемость исследованных металлов водой и раствором глицерина в воде с увеличением давления этилена до 300 атм ухудшается почти в два раза (табл. 5 и 13, рис. 4 и 17). Значения краевых углов в присутствии сжатого до 300 атм этилена, в отличие от их значений в присутствии сжатых азота и водорода (табл. 3 и 4), достигают 155—160° (табл. 16).

Таблица 16
Смачиваемость металлов водой в присутствии сжатых газов при 25°
(в градусах)

(в градусах)												
Газ	Бронза			Никель			Сталь ЭЯ1-Т			Чугун		
	Давление, кг/см ²											
	1	60	300	1	60	300	1	60	300	1	60	300
Этилен	81	124	161	89	125	156	83	123	155	86	120	151
Углекислый газ	90	107	—	57	78	—	70	94	—	75	94	—
Азот	95	101	115	86	92	105	83	89	103	83	91	102
Водород	89	95	104	—	—	—	—	—	—	75	78	86

Таким образом, при одних и тех же условиях этилен больше других газов уменьшает смачиваемость исследованных металлов водой или раствором глицерина в воде, при этом металл становится почти полностью несмачиваемым.

С повышением температуры смачиваемость металлов в исследованных нами случаях увеличивается. Уменьшение краевого угла с повышением температуры от 25 до 50° составляет для воды 6° при давлении этилена 1 атм и 16° при давлении 300 атм.

За исключением бронзы, смачиваемость металлов смесью из 80 вес. частей глицерина и 20 вес. частей воды приближается к смачиваемости чистой водой (табл. 17).

Исследование смачиваемости бронзы, никеля, стали ЭЯ1-Т и серого чугуна смазочным маслом в присутствии сжатого этилена

Таблица 17

Смачиваемость металлов жидкостями в присутствии сжатого этилена при 25°
(в градусах)

Жидкости	(в атм)							
	Бронза		Никель		Сталь ЭЯ1-Т		Серый чугун	
	Давление, атм							
	1	25	1	25	1	25	1	25
Чистая вода	81	108	89	109	83	105	89	104
80% глицерина + 20% воды	75	92	88	108	82	103	77	100
Чистый глицерин	63	84	70	82	67	86	72	86

были проведены нами лишь до 100 атм. Интенсивную растворимость смазочного масла в сжатом этилене выше 100 атм мы могли наблюдать на экране при нанесении капли масла на поверхность образца металла. Если каплю смазочного масла быстро нанести в присутствии сжатого выше 100 атм этилена на поверхность образца металла, то наблюдается явление, аналогичное поведению жидкости, нанесенной на горячую плиту: жидкость собирается в шарик, перемещается по поверхности и быстро испаряется. Если же каплю масла наносить медленно, то от поверхности висящей на кончике капилляра капли бурно отделяется масло, которое в виде тумана опускается на поверхность образца металла и смотровых стекол, покрывая их масляной росой.

Не исключена возможность, что пары масла, растворенного в этилене, воздействовали на поверхность исследуемых металлов и при давлении ниже 100 атм, в особенности при 25°, искажали приведенные в табл. 14 данные о смачиваемости металлов смазочным маслом в присутствии сжатого этилена.

Выводы

1. Проведено исследование (методом визуального наблюдения) смачиваемости твердых тел жидкостями в присутствии сжатых до 800 атм газов при температурах 25 и 50°.

2. Экспериментально установлено, что смачиваемость металлов и парафина жидкостями во всех исследованных нами случаях (табл. 1) ухудшается с увеличением давления газа.

3. Значения краевых углов уменьшаются в зависимости от природы газа в порядке этилен—углекислый газ—азот—водород. Чем менее идеален газ, тем больше ухудшается смачиваемость с давлением.

Литература

1. П. Е. Большаков, Труды ГИАП, вып. I, Госхимиздат, 1952.
2. П. Е. Большаков, Труды ГИАП, вып. I, Госхимиздат, 1952.
3. П. А. Ребиндер и сотрудники. Физико-химия флотационных процессов, Госхимиздат, 1932.

Доктор хим. наук Д. С. ЦИКЛИС, А. Н. КОФМАН

**ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМЕ
МЕДНО-АММИАЧНЫЙ РАСТВОР—ОКИСЬ УГЛЕРОДА—
ДВУОКИСЬ УГЛЕРОДА**

В литературе имеется сравнительно мало данных о свойствах медно-аммиачных растворов, у которых формиатный ион заменен карбонатным. Данные эти неполны и относятся, главным образом, к растворимости чистой окиси углерода в растворах с малым содержанием меди, аммиака и двуокиси углерода. Большинство работ проведено при атмосферном давлении, что также в известной мере лишает возможности применить полученные закономерности в условиях высокого давления. Все это вызвало необходимость исследовать при высоких давлениях фазовые равновесия в карбонатных растворах с различным содержанием меди, аммиака и двуокиси углерода.

Изучению абсорбции окиси углерода медно-аммиачными растворами с карбонатным ионом посвящены две работы^{1,2}. Их авторы применяли растворы, содержащие $\sim 0,7$ моля меди, ~ 4 моля CO_2 и 7—8 молей аммиака в литре раствора. Эти исследования показали, что формиатный и карбонатный растворы эквивалентных концентраций имеют одинаковую абсорбционную способность. Количество абсорбированной CO , по мнению авторов, пропорционально концентрации меди и почти не зависит от рода аниона.

Карбонатные растворы значительно менее стабильны и выделяют медь при 60° , причем тем интенсивнее, чем больше давление окиси углерода.

Исследование смешанных формиатно-карбонатных растворов провели Н. М. Жаворонков и В. Т. Чагунава³. Авторы исследовали растворы, содержавшие 1,5 моля одновалентной меди, 0,25 моля двухвалентной меди, 8 молей аммиака и около 2 молей двуокиси углерода в литре. Давление окиси углерода в этих опытах достигало 1,1 атм.

Авторы также пришли к выводу, что растворимость окиси углерода не зависит от характера кислотного остатка и соотношения между формиатом и карбонатом. Растворимость окиси углерода является функцией концентрации одновалентной меди в растворе.

В ряде работ^{4, 5, 6}, посвященных взаимодействию окиси углерода с различными медно-аммиачными растворами, имеются отдельные указания на способность карбонатных растворов выделять металлическую медь и т. д.

Методика исследования

Для исследования фазовых равновесий была использована установка (рис. 1). В сухой автоклав 1, емкость которого точно известна*, подавали окись углерода, давление которой измеряли образцовым манометром 7.

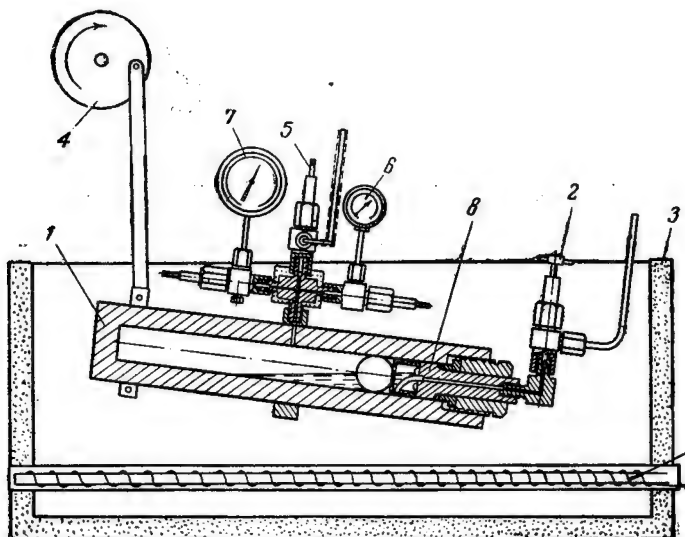


Рис. 1. Установка для изучения фазовых равновесий:
1—автоклав; 2, 5—вентили; 3—термостат; 4—шкив; 6, 7—манометры; 8—головка затвора; 9—электроподогреватель.

Автоклав 1 был изготовлен из нержавеющей стали 1X18H9T и снабжен затвором с некомпенсированной площадью⁷. В отверстие головки 8 затвора ввинчен изогнутый капилляр, позволявший отбирать пробу жидкой фазы даже при наличии в автоклаве 10—15 мл жидкости.

Внутри качающегося автоклава находился шарик из нержавеющей стали, служивший для перемешивания содержимого автоклава. Автоклав приводился в движение мотором с редуктором.

Зная давление, температуру и емкость автоклава, можно было вычислить количество поданной в автоклав окиси углерода.

* Емкость автоклава в собранном виде определяли калибровкой по сжатому газу.

К вентилю 2 присоединяли специальным капилляром колонку высокого давления, в которую было загружено точно известное количество медно-аммиачного раствора (50—100 мл). Этот раствор передавливали из колонки в автоклав давлением азото-водородной смеси, доводя затем давление последней до необходимой величины. При таком способе наполнения были точно известны количества загруженных окиси углерода, медно-аммиачного раствора и азото-водородной смеси. Установив в термостате 3 нужную температуру, тщательно перемешивали в течение нескольких часов жидкость и газ. После установления равновесия отбирали пробу жидкости через вентиль 2 и пробу газа через вентиль 5. Манометр 6 служил для измерения давления при опыте. Манометры 6 и 7 можно было отключать от автоклава вентилями.

Загружая в автоклав различные количества раствора и окиси углерода, можно было изучить зависимость между парциальным давлением окиси углерода и ее растворимостью в медно-аммиачном растворе.

Аналитическая часть. В проведенных опытах определялось количество поглощенных раствором окиси углерода, водорода и азота и содержание в газовой фазе окиси углерода, аммиака и двуокиси углерода.

Для анализа жидкой фазы применяли метод⁷ измерения объема газа, выделившегося из раствора при его редуцировании. Этот газ состоял из большого количества окиси углерода с примесью азота, водорода, аммиака и двуокиси углерода.

Газовая фаза содержала сравнительно небольшое количество (от промилей до 1—3%) окиси углерода, аммиак, двуокись углерода, пары воды и, главным образом, азото-водородную смесь. Чтобы обойтись без систематических определений окиси углерода, применили метод составления материальных балансов жидкости и газа.

Загружали в автоклав определенные количества жидкости и газа с таким расчетом, чтобы из взятого количества окиси углерода примерно половина растворялась в медно-аммиачном растворе. Затем определяли, сколько газа (окиси углерода и азото-водородной смеси) растворено в 1 мл раствора при данных условиях. Зная количество раствора в автоклаве и точно учитывая расход раствора и газа на анализы, можно вычислить, сколько окиси углерода остается в газовой фазе при установлении равновесия.

Для анализа жидкой фазы была собрана установка (рис. 2). Измерительная бюретка 1 присоединена к конденсатору 2, выход из которого соединен с трехходовым краном 3 ртутного насоса 4. Ко второму отростку крана 3 подключены ртутный вакуумметр 5 и измерительные колбы 6.

Слегка приоткрыв вентиль 2 (рис. 1), выпускали около 5 мл раствора для промывки капилляра и полости вентиля, после чего соединяли металлический капилляр стеклянным капилляром (внутренний диаметр 0,5 мм) с измерительной бюреткой 1 (рис. 2).

После соединения бюретки 1 с установкой подставляли под конденсатор 2 сосуд Дьюара с жидким азотом и создавали в установке (до вентиля 2, рис. 1) остаточное давление 1 мм рт. ст.

Убедившись в герметичности всех частей установки, включали необходимое количество колб 6 (определяемое контрольными опытами) и, осторожно открывая вентиль 2 (рис. 1), выпускали несколько миллилитров жидкости в измерительную бюретку 1.

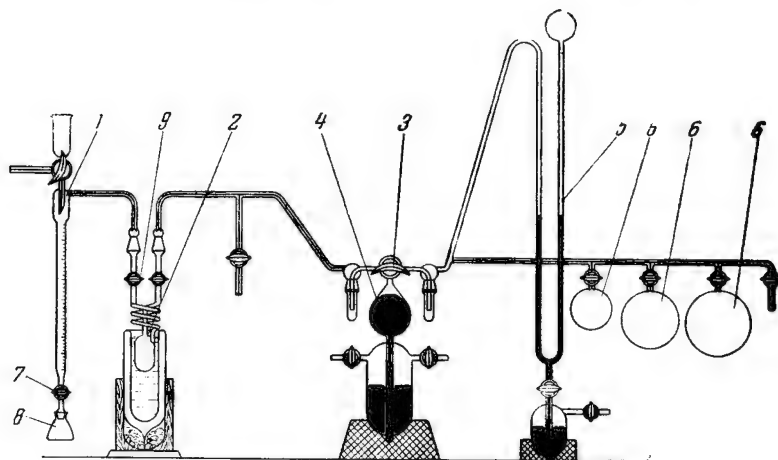


Рис. 2. Установка для анализа жидкой фазы:

1—измерительная бюретка; 2—конденсатор; 3—трехходовой кран; 4—ртутный насос; 5—вакуумметр; 6—измерительные колбы; 7—кран; 8—колба; 9—кран.

Кран 7, соединяющий бюретку 1 с надетой на нее на шлифе колбой 8, должен быть перекрыт. Как только вскипание жидкости в бюретке прекращалось, измеряли объем медно-аммиачного раствора, выпущенного из автоклава. Затем приливали из верхней воронки в бюретку несколько миллилитров соляной кислоты и поворотом крана 7 сливали смесь в колбу 8. Эта операция необходима для полного разложения медно-аммиачного комплекса. В литературе⁸ имеются указания на то, что при поглощении окиси углерода медно-аммиачным раствором, кроме образования комплекса, разлагаемого раствором KCN, образуется устойчивый комплекс, неразлагаемый KCN. Чтобы избежать ошибки, мы разлагали раствор соляной кислотой до обесцвечивания, одновременно подогревая его. Однако контрольные опыты, поставленные с добавлением кислоты и без нее, показали, что обнаружить разницу в полученных количествах газа не удастся.

После перевода жидкости в колбу 8 начинали перекачивать насосом 4 выделяющиеся из раствора газы в измерительные колбы. Аммиак, углекислый газ и пары воды конденсировались в конденсаторе, а окись углерода и азото-водородная смесь переходили в

колбы. При таких малых давлениях не следует опасаться конденсации окиси углерода.

После перевода всего газа из колбы 8 в колбы 6 закрывали кран 9 и соединяли бюретку с атмосферой. Затем вновь переводили весь газ из колб 6 в конденсатор и снова производили откачку последнего, собирая газ в колбы 6. Эта операция необходима для конденсации небольших количеств аммиака, воды и углекислого газа, могущих проскочить через конденсатор при быстром выпуске жидкости из автоклава.

Зная количество жидкости, а также емкости использованных колб и подводящих капилляров, температуру колб и показания вакуумметра, вычисляли количество газа, выделившегося из 1 мл жидкости.

Выделившийся газ состоял, как уже было указано, из окиси углерода, азота и водорода. Чтобы не производить анализ этого газа, мы исследовали растворимость чистой 1 : 3 азото-водородной смеси без примеси окиси углерода в медно-аммиачном растворе при давлениях до 300 кг/см^2 и температурах 20, 40 и 60° и вносили поправки при определении совместной растворимости азото-водородной смеси и окиси углерода.

Можно предполагать, что ошибка, вызванная изменением растворимости азото-водородной смеси при совместном растворении с окисью углерода, будет незначительна. О количестве окиси углерода в газовой фазе мы, как это уже было указано, судили по анализу жидкой фазы и материальному балансу опыта.

В газовой фазе определяли аммиак, пары воды и углекислый газ. Газ через обогреваемый вентиль 5 (рис. 1) пропускали последовательно через четыре кали-аппарата, наполненных титрованной серной кислотой, концентрированной серной кислотой, 30%-ной едкой щелочью и опять концентрированной серной кислотой. В первом аппарате поглощали аммиак и пары воды, во втором — пары воды, в третьем — углекислый газ и в четвертом пары воды. Кислоту из первого аппарата оттитровывали щелочью для определения аммиака. Сумма привесов первого и второго кали-аппаратов за вычетом количества аммиака, определенного титрованием, равнялась количеству воды. Привес двух последних аппаратов соответствовал количеству углекислого газа.

Результаты опытов

Было исследовано три медно-аммиачных раствора — два близких по своему составу и один более концентрированный (табл. 1).

После опытов состав растворов менялся (табл. 2). Происходило восстановление двухвалентной меди до одновалентной. В ряде случаев наблюдалось также выпадение металлической меди, особенно после выгрузки раствора и его стояния при атмосферном давлении без доступа воздуха.

Даже при изучении растворимости чистой азото-водородной смеси при давлениях выше 50 кг/см^2 раствор начинал обесцвечиваться после нескольких часов перемешивания с азото-водородной смесью. При давлениях ниже 50 кг/см^2 это явление не наблюдалось.

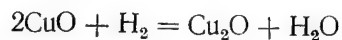
Таблица 1
Состав медно-аммиачных растворов
(моли на литр раствора)

Раствор	$[\text{Cu}^{++}]$	$[\text{Cu}^+]$	$[\text{Cu}]_{\text{общ.}}$	NH_3	CO_2
1	0,4	1,12	1,52	10,7	3,4
1a	0,71	0,91	1,62	10,7	—
2	0,85	1,64	2,49	8,9	4,4

Таблица 2
Состав медно-аммиачных растворов после опыта
(моли на литр раствора)

Раствор	$[\text{Cu}^{++}]$	$[\text{Cu}^+]$	$[\text{Cu}]_{\text{общ.}}$	NH_3	CO_2
1	0,03	1,43	1,51	10,3	3,1
1a	0,16	1,48	1,64	10,8	—
2	0,15	2,35	2,5	8,7	—

Восстановление окисной меди водородом или окисью углерода может протекать по следующим уравнениям:



При общем давлении азото-водородной смеси 50 кг/см^2 окись меди восстанавливается только окисью углерода. Так как эта реакция протекает в жидкой фазе, можно предположить, что и при более высоких давлениях в процессе восстановления участвует более активный восстановитель—окись углерода, содержание которой в растворе значительно больше, чем водорода. Протекание такого процесса заставляет вносить поправку в значение парциального давления, вычисленного по материальному балансу.

На рис. 3 представлены данные по растворимости азото-водородной смеси в медно-аммиачном растворе 1, а на рис. 4—содержание аммиака, воды и углекислого газа в газовой фазе над растворами 1 и 1a.

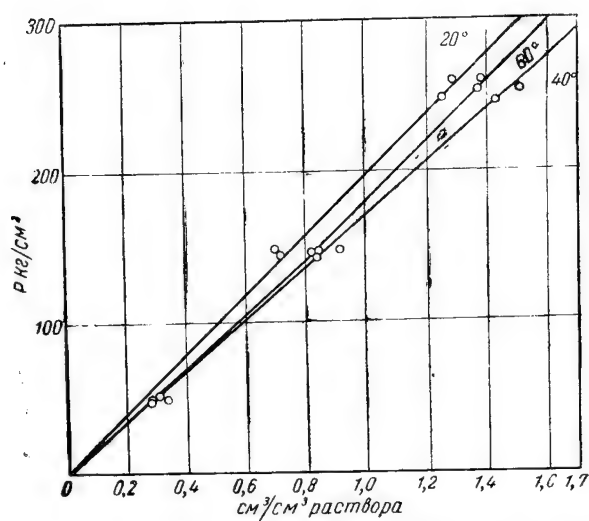


Рис. 3. Растворимость азотно-водородной смеси в медно-аммиачном растворе 1.

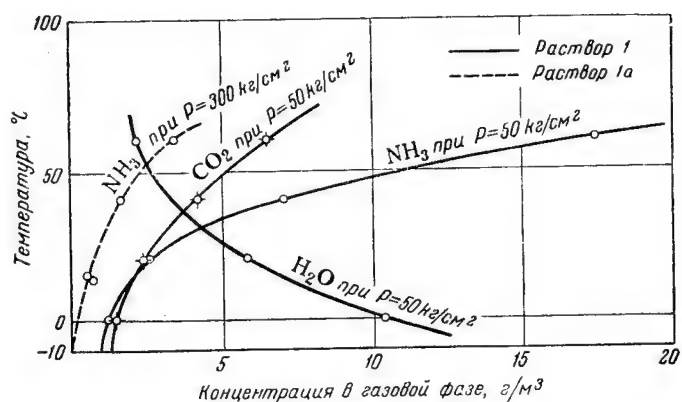


Рис. 4. Содержание аммиака, воды и углекислого газа в газовой фазе растворов 1 и 1а.

Обработка полученных данных

Полученные экспериментальные значения V_{CO} , т. е. объемы окиси углерода, растворенной в 1 мл раствора при разных парциальных давлениях окиси углерода, откладывались на график против парциального давления окиси углерода. По этим графикам производилась интерполяция значений V_{CO} на равные значения P_{CO} .

Н. М. Жаворонков и В. Т. Чагунава использовали простое соотношение между парциальным давлением окиси углерода и ее растворимостью

$$\frac{1}{V_{CO}} = \frac{1}{V_m} + \frac{1}{V_m \alpha P_{CO}}$$

где V_{CO} —объем окиси углерода, растворенной в 1 мл раствора, мл;
 V_m —максимальное количество мл окиси углерода, которое может поглотить 1 мл раствора данной концентрации;

P_{CO} —парциальное давление окиси углерода;
 α —константа, зависящая от температуры.

Мы вычислили значения V_m и α для всех исследованных нами растворов. Зная V_m , можно вычислить и концентрацию одновалентной меди в растворе, так как каждый моль одновалентной меди связывает один моль окиси углерода. Тогда

$$[Cu^+] = V_m/22,4$$

Кревелен и Баанс⁹ считают, что окись углерода взаимодействует с медно-аммиачным комплексом по уравнению



Тогда при равновесии

$$K = \frac{[Cu[(NH_3)_3CO]^+]}{[Cu(NH_3)_2^+][NH_3][CO]} \cdot \frac{\gamma_{Cu[(NH_3)_3CO]^+}}{\gamma_{Cu(NH_3)_2^+} \gamma_{NH_3} \gamma_{CO_2}}$$

где K —константа равновесия; γ —коэффициент активности.
 Обозначим:

$$\frac{\gamma_{Cu[(NH_3)_3CO]^+}}{\gamma_{Cu(NH_3)_2^+} \gamma_{NH_3} \gamma_{CO}} = \tilde{\gamma}_f$$

По закону Генри

$$[CO] = HP_{CO}$$

тогда

$$\frac{KH}{\tilde{\gamma}_f} = \frac{[Cu[(NH_3)_3CO]^+]}{[Cu(NH_3)_2^+][NH_3] \cdot P_{CO}}$$

Таблица 3

Растворимость окиси углерода в медно-аммиачном растворе 1
(общее давление 50 кг/см², интерполированные и расчетные данные)

P_{CO_2} атм	0°C			20°C			40°C			60°C		
	$V_{\text{эксп.}}$	m	$V_{\text{расч.}}$	$V_{\text{эксп.}}$	m	$V_{\text{расч.}}$	$V_{\text{эксп.}}$	m	$V_{\text{расч.}}$	$V_{\text{эксп.}}$	m	$V_{\text{расч.}}$
0,1	5,0	5,70	5,5	3,0	10,2	3,2	2,0	17,3	1,9	0,8	47,0	0,7
0,2	9,4	3,35	9,8	5,4	5,60	5,9	3,8	9,15	3,6	1,2	24,0	1,37
0,3	13,2	2,56	12,8	7,6	4,06	8,0	5,3	6,43	5,1	1,8	16,3	2,0
0,5	17,4	1,94	16,9	11,2	2,84	11,5	8,0	4,26	7,7	2,8	10,2	3,2
1,0	21,2	1,47	22,3	18,0	1,92	17,1	12,8	2,63	12,5	5,2	5,60	5,9
2,0	26,2	1,25	26,3	22,8	1,46	22,5	17,5	1,82	18,0	9,7	3,33	9,8
3,0	29,0	1,16	28,4	25,8	1,31	25,1	20,0	1,54	21,2	13,0	2,53	13,0
5,0	31,6	1,09	30,1	27,5	1,18	27,7	23,5	1,33	24,7	17,0	1,92	17,0
10,0	—	1,05	31,4	—	1,09	30,1	—	1,16	28,2	—	1,46	22,5

$V_{\text{эксп.}}$ — число см³ CO, растворенное в 1 мл медно-аммиачного раствора, найденное экспериментально.
 $V_{\text{расч.}}$ — число см³ CO, растворенное в 1 мл медно-аммиачного раствора, определенное расчетным путем.
 m — число молей меди, в котором растворен 1 моль окиси углерода.

Таблица 4

Растворимость окиси углерода в медно-аммиачном растворе 1а
(общее давление 300 кг/см², интерполированные и расчетные данные)

$P_{CO},$ атм	0°C			20°C			40°C			60°C		
	$V_{эксп.}$	m	$V_{расч.}$	$V_{эксп.}$	m	$V_{расч.}$	$V_{эксп.}$	m	$V_{расч.}$	$V_{эксп.}$	m	$V_{расч.}$
0,1	19,5	1,76	19,6	9,8	3,52	9,8	3,7	9,23	3,7	1,3	25,5	1,4
0,2	25,0	1,38	25,0	15,0	2,26	15,3	6,7	5,14	6,7	2,6	13,24	2,6
0,3	27,5	1,25	27,5	18,0	1,84	18,8	9,2	3,76	9,2	3,9	9,15	3,8
0,5	30,0	1,15	29,9	22,9	1,50	22,9	13,0	2,66	13,0	6,0	5,89	5,8
1,0	32,0	1,076	32,1	27,5	1,25	27,6	18,8	1,83	18,9	10,0	3,45	10,0
2,0	33,3	1,038	33,2	30,4	1,13	31,6	24,2	1,44	24,4	15,5	2,22	15,5
3,0	33,7	1,025	33,6	31,8	1,084	31,8	27,0	1,28	27,0	19,0	1,83	19,0
5,0	34,0	1,015	34,0	32,7	1,053	32,7	29,6	1,17	29,6	23,0	1,49	23,1
10,0	34,2	1,008	34,2	33,6	1,025	33,6	31,8	1,08	31,8	27,7	1,24	27,7

Таблица 5

Растворимость окиси углерода в медно-аммиачном растворе 2
(общее давление 300 кг/см², интерполированные и расчетные данные)

$P_{CO},$ атм	0°C			20°C			40°C			60°C		
	$V_{эксп.}$	m	$V_{расч.}$	$V_{эксп.}$	m	$V_{расч.}$	$V_{эксп.}$	m	$V_{расч.}$	$V_{эксп.}$	m	$V_{расч.}$
0,1	1,8	25,60	1,9	1,0	45,84	1,09	0,3	181,5	0,3		299	0,1
0,2	4,0	13,30	3,8	2,0	23,42	2,1	0,5	91,2	0,6		150	0,3
0,3	5,6	9,20	5,4	3,1	15,93	3,1	0,8	61,1	0,8		100	0,4
0,5	8,8	5,92	8,5	4,2	9,97	5,0	1,3	37,1	1,3	0,5	60,6	0,7
1,0	15,4	3,46	14,4	8,6	5,58	8,9	2,7	19,1	2,6	0,8	30,8	1,3
2,0	24,1	2,23	22,1	14,8	3,24	15,4	5,3	10,0	5,0	1,3	15,9	2,5
3,0	26,7	1,82	27,4	20,0	2,49	20,1	7,6	7,01	7,1	2,4	10,9	3,7
5,0	33,3	1,49	33,5	27,0	1,89	26,4	11,0	4,61	10,8	3,6	6,96	5,7
10,0	—	1,25	39,6	—	1,44	34,7	—	2,90	17,0	5,6	3,98	10,0

Далее обозначим:

A —общая концентрация медной соли;

B —общая концентрация свободного аммиака до абсорбции окиси углерода;

$1/m$ —количество молей растворенной окиси углерода на 1 моль медной соли.

Тогда:

$$\begin{aligned} [\text{Cu}(\text{NH}_3)_3\text{CO}^+] &= A/m \\ [\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+] &= A - A/m = A \frac{m-1}{m} \\ [\text{NH}_3] &= B - A/m = \frac{mB-A}{m} \end{aligned}$$

После подстановки получим:

$$\frac{KH}{\gamma_t} = \frac{m}{(m-1)(mB-A)P_{\text{CO}}} = C_{\text{равн.}} \quad (1)$$

Таким образом, авторы получили зависимость между парциальным давлением, количеством растворенной окиси углерода и составом раствора. K и H —функции температуры, γ_t зависит от ионной силы раствора.

Можно показать, какова связь между последним уравнением и уравнением Жаворонкова и Чагунава:

$$V_{\text{CO}} = \frac{RTA}{m}; \quad V_m = RTA; \quad m = \frac{1}{\alpha P_{\text{CO}}} + 1; \quad \alpha = \frac{1}{(m-1)P_{\text{CO}}}$$

Таким образом, зная α , можно вычислить m . Рассматривая уравнение (1), необходимо заметить, что кривые $1/P_{\text{CO}} = f(m)$ будут прямыми линиями для таких растворов, у которых $m/(mB-A)$ является константой, что возможно в том случае, когда B значительно больше A . Мы вычислили значения m для исследованных растворов и отложили их на график против $1/P_{\text{CO}}$. Получились прямые линии (рис. 5, 6, 7). Наклон этих прямых равен $C_{\text{равн.}} \cdot \frac{mB-A}{m}$, откуда можно вычислить $C_{\text{равн.}}$. Из вышеприведенных соотношений видно, что

$$C_{\text{равн.}} \cdot \frac{mB-A}{m} = \alpha$$

В табл. 3—6 приведены результаты обработки наших данных указанным способом.

Таблица 6

Значения V_m , $[\text{Cu}^+]$ и α

Температура °C	Раствор 1			Раствор 1а			Раствор 2		
	V_m	$[\text{Cu}^+]$	α	V_m	$[\text{Cu}^+]$	α	V_m	$[\text{Cu}^+]$	α
0	32,8	1,46	2,128	34,48	1,54	13,182	50,0	2,23	0,406
20	32,8	1,46	1,099	34,48	1,54	3,973	50,0	2,23	0,223
40	32,8	1,46	0,6135	34,48	1,54	1,208	50,0	2,23	0,0554
60	32,8	1,46	0,2174	34,48	1,54	0,4085	40,0	1,78	0,0336

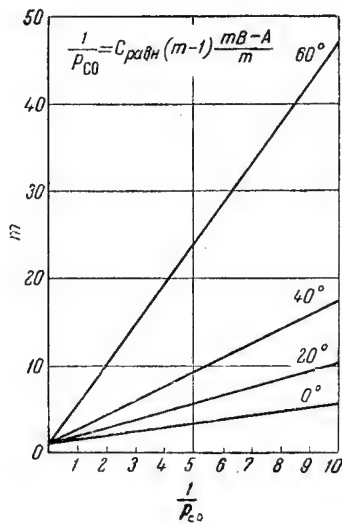


Рис. 5. Прямые $m - \frac{1}{P_{co}}$ для раствора 1 при общем давлении 50 кг/см^2 .

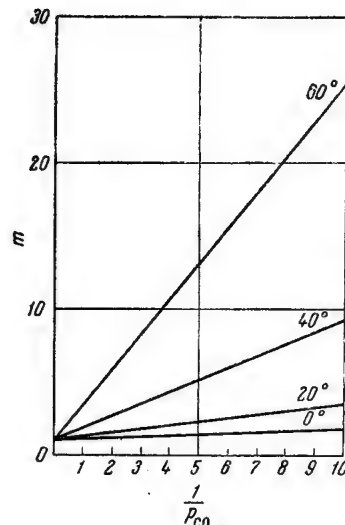


Рис. 6. Прямые $m - \frac{1}{P_{co}}$ для раствора 1а при общем давлении 300 кг/см^2 .

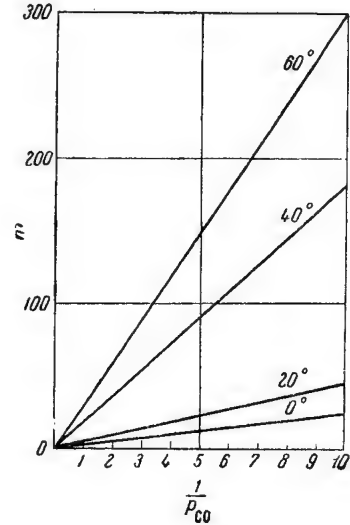


Рис. 7. Прямые $m - \frac{1}{P_{co}}$ для раствора 2 при общем давлении 300 кг/см^2 .

Мы уже отмечали, что уравнение

$$1/P_{CO} = C_{\text{равн.}} (m-1) \left(\frac{mB-A}{m} \right)$$

является уравнением прямой в том случае, когда $(mB-A)/m$ величина постоянная. В табл. 7 приведены значения $m(mB-A)$ для разных значений m . При этом A равно значению $[Cu^+]$ для каждого из растворов, а B равно общей концентрации аммиака по анализу за вычетом той его доли, которая связана в комплексе (до абсорбции окиси углерода)

$$B = [NH_3] - 2A$$

Таблица 7

Значение $m(mB-A)$			
m	Раствор 1	Раствор 1а	Раствор 2
	m	m	m
	7,38 $m-1,46$	7,72 $m-1,54$	4,24 $m-2,23$
1	0,169	0,162	0,437
2	0,150	0,114	0,320
3	0,145	0,139	0,286
5	0,139	0,135	0,269
10	0,138	0,132	0,248
20	0,136	0,131	0,242
50	0,135	0,129	0,238
100	0,135	0,129	0,237
200	0,135	0,129	0,236
300	0,135	0,129	0,236

Таблица 8

Значение $C_{\text{равн.}}$			
$t^{\circ}C$	Раствор 1 $C_{\text{равн.}}$	Раствор 1а $C_{\text{равн.}}$	Раствор 2 $C_{\text{равн.}}$
0	0,2873	1,7004	0,0962
20	0,1484	0,5125	0,0529
40	0,0828	0,1558	0,0131
60	0,0293	0,0527	0,00796

Из табл. 7 видно, что значение $m(mB-A)$ для каждого из растворов стремится к какой-то постоянной величине. Приняв значения $m(mB-A)$ соответственно равными 0,135; 0,129 и 0,236, можно определить $C_{\text{равн.}}$ (табл. 8).

Обсуждение результатов

Из полученных данных видно (рис. 8—10), что растворимость окиси углерода в медно-аммиачном растворе при одинаковых парциальных давлениях растет с увеличением общего давления.

При больших общих давлениях необходимо рассматривать зависимость растворимости окиси углерода не от парциального давления, а от ее летучести. Расчеты показали, что в этом случае влияние общего давления сказывается так же, как и для парциального давления.

Большой интерес представляет изменение характера кривых растворимости окиси углерода в медно-аммиачном растворе в зависимости от концентрации меди. Существует определенное давление окиси углерода, ниже которого слабый раствор (при

одинаковых давлениях окиси углерода) поглощает больше окиси углерода, чем крепкий. Выше этого давления, наоборот, крепкий раствор поглощает большее количество окиси углерода.

Таким образом, кривые растворимости окиси углерода в обоих растворах должны пересечься, причем можно определить давление CO , при котором пересекаются кривые. Обозначим через V'_m максимальное количество окиси углерода, поглощенное более слабым раствором, и α' —коэффициент уравнения Жаворонкова и Чагунава. Для крепкого раствора обозначения будут соответственно V''_m и α'' . Тогда парциальное давление пересечения кривых слабого и крепкого растворов P_{CO} равно

$$P_{\text{CO}} = \frac{V''_m \alpha'' - V'_m \alpha'}{(V'_m - V''_m) \alpha' \alpha''}$$

Расчет показывает, что при 0° кривые растворимости для растворов 1а и 2 пересекаются уже при $5,2 \text{ ат}$ ($V_{\text{CO}} = 33,8 \text{ мл/мл}$). Раствор 1а уже при 2 ата растворяет $33,3 \text{ мл/мл}$ окиси углерода, а 1 мл раствора 2—лишь 22 мл . Поэтому при малом содержании окиси углерода в азото-водородной смеси выгоднее применять слабые растворы, которые в этих условиях поглощают CO лучше, чем концентрированные.

Обозначим отношение концентрации свободного аммиака к свободной двуокиси углерода через E . Для растворов 1а и 2 величина E равна 2,88 и 1,07. Полученные нами данные показывают, что увеличение концентрации аммиака и уменьшение концентрации двуокиси углерода увеличивают поглощательную способность раствора (поглощательная способность прямо пропорциональна величине E).

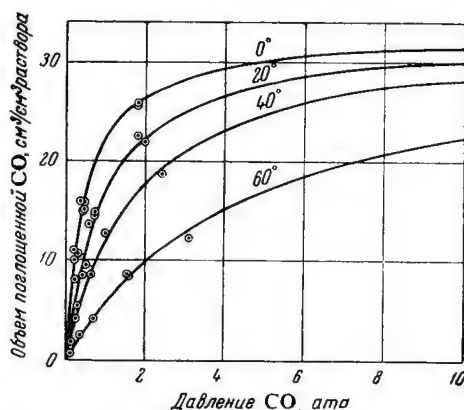


Рис. 8. Растворимость окиси углерода в растворе 1 при общем давлении 50 кг/см^2 .

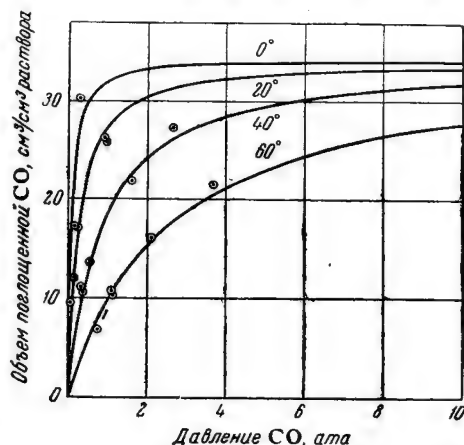


Рис. 9. Растворимость окиси углерода в растворе 1а при общем давлении 300 кг/см^2 .

Наконец, необходимо отметить, что при исследовании растворов 1 и 1а мы в некоторых опытах наблюдали очень высокую абсорбционную способность растворов при увеличении парциального давления окиси углерода выше 6 атм. Так, в некоторых опытах количество окиси углерода на 1 мл раствора достигало 40 и 50 мл при $V_m = 34$ мл. При этом количество поглощенной окиси углерода возрастало с температурой, что явно противоречит обычному ходу процесса. Единственно возможным объяснением может служить предположение об образовании в этих условиях каких-либо более насыщенных комплексов или соеди-

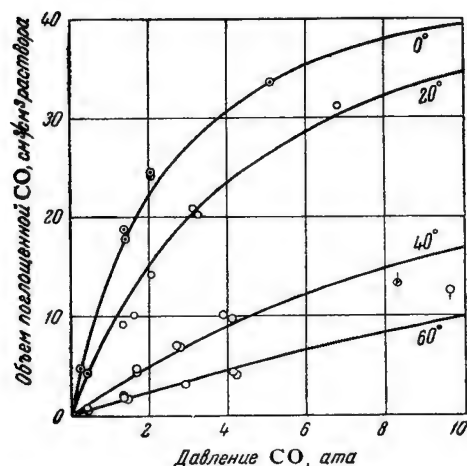


Рис. 10. Растворимость окиси углерода в растворе 2 при общем давлении 300 кг/см².

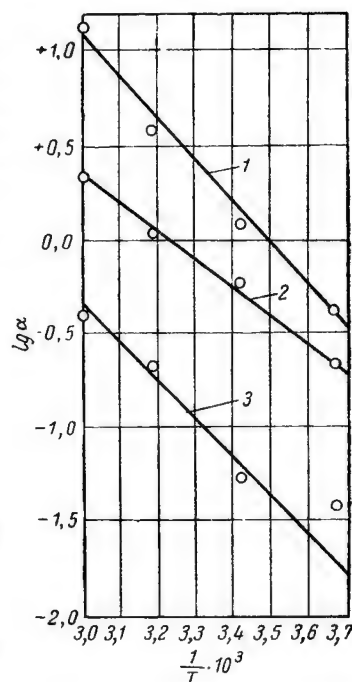


Рис. 11. Зависимость логарифма α от $1/T^\circ \text{K}$:

1—раствор 1а, $P=300$ кг/см²; 2—раствор 1, $P=50$ кг/см²; 3—раствор 2, $P=300$ кг/см².

нений типа формамида или карбониллов, существующих только при высоких давлениях. Попытка выделить эти соединения не привела к успеху, так как, по всей вероятности, при понижении давления происходит их разложение на исходные компоненты.

За исключением отдельных случаев, максимальное количество растворенной окиси углерода V_m соответствовало предположению, что 1 моль одновалентной меди поглощает 1 моль окиси углерода.

	Раствор 1	Раствор 1а	Раствор 2
V_m	32,8	34,48	50
$[\text{Cu}^+]$ расч. . .	1,46	1,54	2,23
$[\text{Cu}^+]$ по анал. .	1,43	1,48	2,35
$[\text{Cu}^+]$ расч. . .	1,02	1,04	0,95
$[\text{Cu}^+]$ по анал. .			

Логарифм α линейно зависит от $1/T^\circ\text{K}$, что дает возможность легко интерполировать α по температуре (рис. 11).

Газовая фаза. Количество аммиака в газовой фазе (см. рис. 4) растет с температурой так же, как и количество углекислого газа, количество же воды уменьшается. По литературным данным, упругость пара над растворами таких солей, как карбонат аммония, меняется с температурой необычным образом. Так, например, при 0° содержание водяного пара в газе над раствором карбоната аммония равно $1,9 \text{ мг/л}$ при $35\text{—}38,9^\circ$, а при дальнейшем увеличении температуры начинает падать. Для смеси карбоната аммония и хлористого аммония при 0° эта величина равна $4,7 \text{ мг/л}$, растет до $33,7$ при 35° , а при 40° снижается до $9,3 \text{ мг/л}$.

Мы не имели возможности сравнить результаты наших опытов (для водяного пара) с другими за отсутствием таковых в литературе.

Содержание аммиака в газовой фазе, по нашим данным, при увеличении давления от 50 до 300 кг/см^2 уменьшается с $17,5$ до $3,5 \text{ кг/м}^3$.

Выводы

1. Исследована растворимость окиси углерода в медно-аммиачном растворе трех составов при давлениях 50 и 300 кг/см^2 , температурах $0, 20, 40$ и 60° и разных парциальных давлениях окиси углерода.
2. Определена растворимость азото-водородной смеси в медно-аммиачном растворе при давлениях $50, 150$ и 250 кг/см^2 и температурах $20, 40$ и 60° .
3. Определено содержание аммиака, воды и углекислого газа в газовой фазе над медно-аммиачными растворами при давлении 50 и 300 кг/см^2 .
4. Показано, что данные по растворимости окиси углерода в медно-аммиачном растворе хорошо передаются уравнением Н. М. Жаворонкова и В. Т. Чагунава, найдены коэффициенты V_m и α этого уравнения для исследованных растворов.
5. Найдено, что слабые медно-аммиачные растворы при малых концентрациях окиси углерода растворяют больше окиси углерода, чем концентрированные.
6. Показано, что существует прямая пропорциональность между растворимостью азото-водородной смеси в медно-аммиачном растворе и давлением.

Литература

1. W. R. Hainsworth, E. J. Titus, J. Am. Chem. Soc., **43**, 1 (1921).
2. A. R. Larson, C. S. Teitsworth, J. Am. Chem. Soc., **44**, 2873 (1922).
3. Н. М. Жаворонков, В. Т. Чагунава, ЖХП, **17**, № 2, 25 (1940).
4. H. Möller, Z. anorg. allg. Chem., **224**, 113 (1935).
5. H. Möller, K. Löschewski, Z. anorg. allg. Chem., **224**, 369 (1938).

6. K. Löschewski, H. Tolkmitt, H. Möller, Z. anorg. allg. Chem., **235**, 369 (1938).
 7. Д. С. Циклис, Техника физико-химических исследований при высоких давлениях, Госхимиздат, 1951.
 8. M. Patry, R. Duquet, C. r., **225**, 1158; **226**, 255, 1527, 1621 (1948).
 9. D. W. v. Krewelen, C. M. E. Baans, J. Phys. a. Coll. Chem., **54**, 370 (1950).
 10. Landolt-Börnstein, Physikalisch-Chemische Tabellen, II доп. том, стр. 1339.
-

Кандидат техн. наук В. А. КЛЕВКЕ, Л. М. КОНТОРОВИЧ

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ КОНСТАНТЫ АЗОТНОКИСЛЫХ СОЛЕЙ

Сообщение первое

В солевой лаборатории ГИАП под руководством И. Р. Кричевского были определены физико-химические константы азотно-кислых солей: удельный вес водных растворов аммиачной и кальциевой селитры, а также растворов кальциевой селитры с добавкой аммиачной селитры; вязкость водных растворов аммиачной, натриевой, кальциевой селитры и смешанных растворов кальциевой и аммиачной селитры; температура кипения растворов аммиачной селитры различных концентраций; парциальные давления H_2O и HNO_3 над растворами $NH_4NO_3-HNO_3-H_2O$, а также H_2O и NH_3 над растворами $NH_4NO_3-NH_3-H_2O$.

Удельный вес

Для определения удельного веса и других физико-химических констант применяли химически чистые, перекристаллизованные препараты.

Пикнометр для определения удельного веса (рис. 1) представлял собой колбочку объемом 20 мл, снабженную двумя градуированными капиллярными трубками, закрываемыми притертыми пробками.

Объем между двумя делениями капиллярной трубки равен 0,01 мл.

Раствор соли вводили в пикнометр пипеткой с оттянутым узким концом, пипетку в случае концентрированных растворов предварительно нагревали.

В термостат—большую стеклянную пробирку (с резиновой пробкой)—вставляли пикнометр, термометр и обратный холодильник. Последний был соединен с манометром и вакуум-насосом через маностат для поддержания постоянного вакуума. При проведении опытов до 100° в пробирку наливали воду, а пикнометр находился над водой. В системе создавали вакуум и доводили воду до кипения. Температуру кипения воды, а следовательно, и температуру термостата определяли по величине остаточного давления.

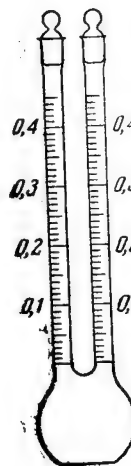


Рис. 1. Пикнометр.

Для определения удельного веса при температуре выше 100° в пробирку наливали глицерин. Пикнометр погружали в глицерин, температуру которого измеряли термометром с ценой деления $0,1^{\circ}$. Когда объем раствора в пикнометре принимал постоянное значение, его измеряли, отсчитывая количество делений по обоим капиллярам пикнометра. Замеры делали с точностью до $\frac{1}{4}$ деления, т. е. до $0,0025$ мл.

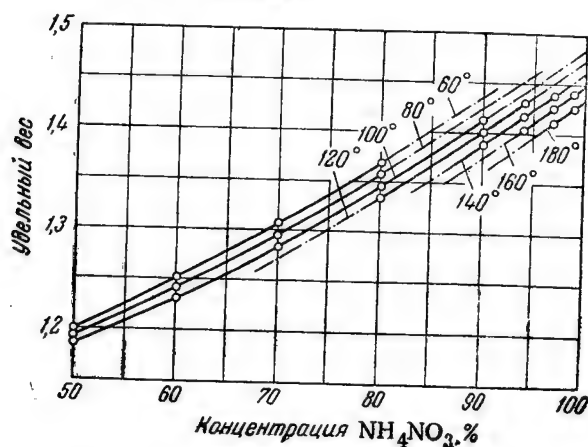


Рис. 2. Удельный вес растворов NH_4NO_3 .

Далее повышали температуру (вакуум в системе уменьшали) и снова измеряли объем раствора. Во время нагревания раствора периодически, на один момент, открывали пробки пикнометра. Пикнометр взвешивали и анализировали раствор.

Удельный вес был определен для следующих растворов: аммиачной селитры с содержанием от 50 до 99% NH_4NO_3 , кальциевой селитры с содержанием от 40 до 85% $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, кальциевой селитры с содержанием от 21,84 до 79% $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ с добавкой $\sim 5\%$ аммиачной селитры (табл. 1—3, рис. 2—4).

Удельный вес водных растворов NH_4NO_3
(г/см³)

Таблица 1

NH_4NO_3 %	Температура, $^{\circ}\text{C}$							
	60	80	100	120	140	160	180	200
50,0	1,2005	1,1935	1,1860					
60,0	1,2520	1,2415	1,2310					
70,0	1,3085	1,2956	1,2840					
80,0	1,3690	1,3580	1,3460					
90,0			1,4150	1,3350				
94,0				1,4015	1,3895			
97,0				1,4320	1,4180	1,4035		
99,0					1,4400	1,4260	1,4120	
						1,4410	1,4260	1,4115*

* Экстраполированные данные.

Таблица 2

Удельный вес водных растворов кальциевой селитры
(г/см³)

Ca(NO ₃) ₂ %	Температура, °C						
	50	60	70	80	90	100	110
40	1,3600	1,3478	1,3365	1,3255	1,3175	1,3090	1,2980
45	1,4175	1,4055	1,3950	1,3850	1,3750	1,3655	1,3560
50	1,4750	1,4630	1,4535	1,4440	1,4340	1,4250	1,4150
55	1,5325	1,5220	1,5125	1,5025	1,4925	1,4830	1,4730
60	1,5900	1,5800	1,5625	1,5610	1,5515	1,5425	1,5320
65	1,6490	1,6390	1,6300	1,6202	1,6100	1,6015	1,5920
70	1,7070	1,6975	1,6885	1,6805	1,6705	1,6608	1,6510
75	1,7650	1,7570	1,7475	1,7403	1,7309	1,7200	1,7103
80	1,8245	1,8155	1,8075	1,8000	1,7910	1,7810	1,7708
85	1,8840	1,8750	1,8675	1,8600	1,8515	1,8415	1,8325

Таблица 3

Удельный вес водных растворов кальциевой селитры с добавкой 5% NH₄NO₃*
(г/см³)

Ca(NO ₃) ₂ %	Температура, °C								
	50	60	70	80	90	100	110	120	130
50,0	1,5420	1,4950	1,4860	1,4785	1,4680	1,4585	1,4522	1,4445	1,4380
55,0	1,5660	1,5570	1,5480	1,5410	1,5305	1,5200	1,5120	1,5080	1,5005
60,0	1,6282	1,6195	1,6105	1,6030	1,5945	1,5840	1,5780	1,5700	1,5635
65,0	1,6905	1,6820	1,6730	1,6660	1,6570	1,6480	1,6410	1,6340	1,6260
70,0	1,7530	1,7440	1,7360	1,7290	1,7200	1,7105	1,7040	1,6965	1,6900
75,0	1,8140	1,8060	1,7990	1,7920	1,7840	1,7745	1,7670	1,7600	1,7520
79,0	1,8660	1,8580	1,8500	1,8420	1,8340	1,8260	1,8180	1,8110	1,8025

* Добавка NH₄NO₃ рассчитана по отношению к содержанию Ca(NO₃)₂.

74

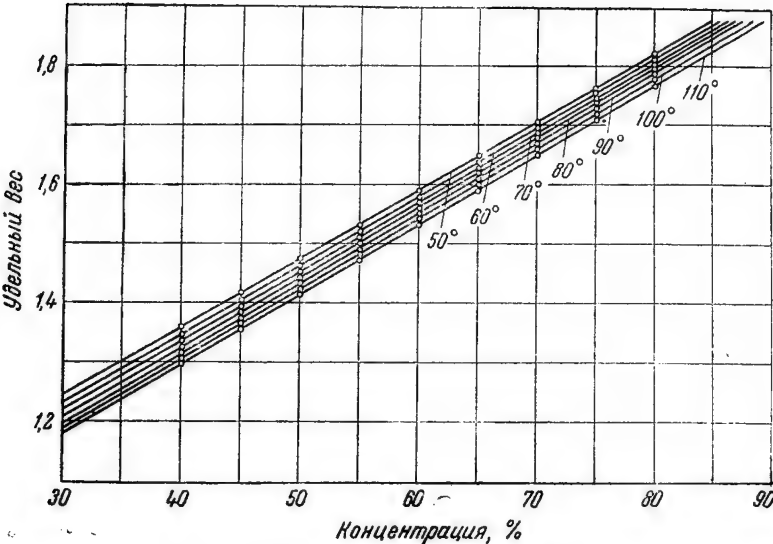


Рис. 3. Удельный вес раствора $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$.

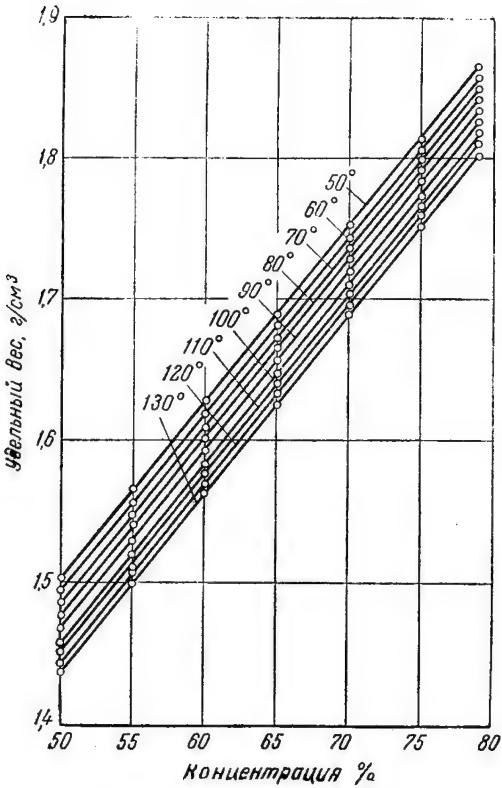


Рис. 4. Удельный вес раствора $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 + \text{доб. } \text{NH}_4\text{NO}_3$.

Парциальные давления NH_3 и H_2O над водными растворами $\text{NH}_4\text{NO}_3\text{—NH}_3$, а также H_2O и HNO_3 над водными растворами $\text{NH}_4\text{NO}_3\text{—HNO}_3$ *

Парциальные давления NH_3 и H_2O над растворами



определяли в приборе (рис. 5 и 6), который находился в термостате 1, заполненном глицерином.

Исследуемый раствор аммиачной селитры заливали через верхнее отверстие во внутренний сосуд 2 (рис. 5). По трубке 3 подавали в змеевик 4 газообразный аммиак для насыщения раствора аммиаком.

Избыток аммиака и пары воды уходили через трубку 6 в атмосферу, а при работе под вакуумом отсасывались вакуум-насосом.

Достижение равновесия между жидкой и газовой фазами определяли по совпадению анализов жидкой фазы, отбираемой через 20—30 мин.

Пробу жидкой фазы отбирали через кран 7 или через верхнее отверстие прибора (при высоких концентрациях раствора), пробу газовой фазы—из конденсатора 8, помещенного в сосуд Дьюара с охлаждающим раствором.

Конденсатор 8 был соединен со склянкой Тищенко, содержащей титрованный раствор серной кислоты.

При проведении опыта, после установления равновесия, конденсатор присоединяли к прибору, а трубку 6 перекрывали.

При работе под вакуумом открытый конец склянки Тищенко тоже присоединяли к вакуум-насосу.

Когда в конденсаторе набиралось около 1 мл жидкости, опыт прекращали, сосуд Дьюара удаляли и отгоняли аммиак из конденсатора в склянку Тищенко. Состав газовой фазы рассчитывали по анализу конденсата в конденсаторе и раствора в склянке Тищенко (рис. 5).

Для проверки надежности работы прибора были измерены парциальные давления NH_3 и H_2O над водными растворами аммиака.

Результаты совпали с литературными данными.

Результаты проведенных опытов представлены в табл. 4 и на рис. 7 и 8.

* В работе принимала участие Я. Д. Хаскина.

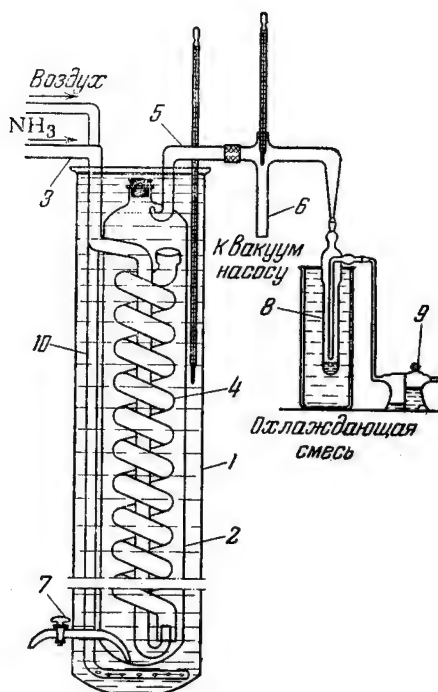


Рис. 5. Прибор для определения парциальных давлений аммиака и воды над растворами $\text{NH}_4\text{NO}_3\text{--NH}_3\text{--H}_2\text{O}$:

1—термостат; 2—внутренний сосуд; 3—трубка для подачи аммиака; 4—змеевик; 5, 6—трубки для выхода паров аммиака и воды; 7—кран для отбора пробы; 8—конденсатор, помещенный в сосуд Дьюара; 9—склянка Тиссенко; 10—трубка для подачи воздуха.

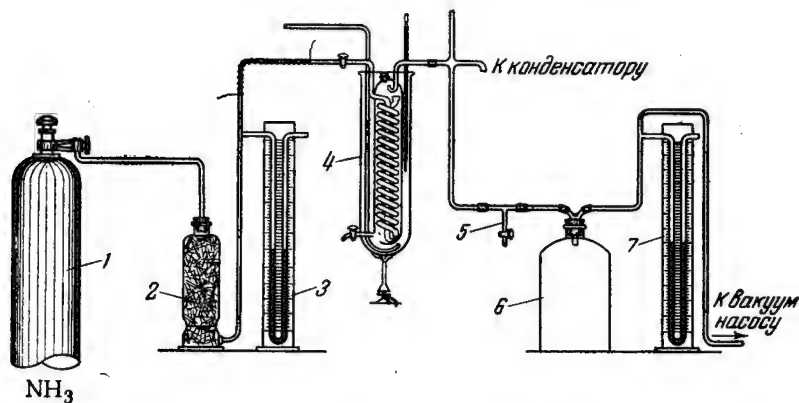


Рис. 6. Схема установки для определения парциальных давлений аммиака и воды над растворами $\text{NH}_4\text{NO}_3\text{--NH}_3\text{--H}_2\text{O}$:

1—баллон с NH_3 ; 2—колонка с KOH ; 3—манометр; 4—прибор для определения парциальных давлений; 5—регулятор вакуума в системе; 6—буфер; 7—ртутный манометр.

Таблица 4

Парциальные давления NH_3 и H_2O над растворами $\text{NH}_4\text{NO}_3\text{--NH}_3\text{--H}_2\text{O}$

Состав раствора, %		Температура, °C	Парциальные давления, мм рт. ст.		Состав раствора, %		Температура, °C	Парциальные давления, мм рт. ст.	
NH_4NO_3	NH_3		H_2O	NH_3	NH_4NO_3	NH_3		H_2O	NH_3
49,9	10,4 7,79 4,79 2,69	60	51,6 58,8 69,3 89,4	704,4 494,8 281,3 161,2	86,2	0,86 0,57	100	273,4 167,3	286,2 175,7
					86,2	0,35 1,15 0,63	110	299,6 232,3 256,9	156,2 517,2 293,5
57,3	13,0 10,9 8,88 5,63	50	32,3 34,3 38,8 66,7	725,7 571,7 409,2 236,8	89,9	1,18 1,06 0,28 0,20		136,6 201,6 296,7 236,8	620,4 551,4 162,9 112,2
59,3	9,28 7,63 5,63 3,59	60	39,6 98,9 63,7 101,0	707,9 510,1 394,9 205,0	91,7	0,32 0,50 0,23	120	281,6 341,1 310,7	488,6 271,1 154,5
62,8	6,55 5,27 3,59 1,47	70	93,0 54,5 72,0 113,8	661,0 547,0 384,0 178,2	90,9	0,47 0,24 0,17	130	328,2 417,8 413,6	418,0 167,5 125,4
65,9	3,74 3,06 1,96 0,79	80	146,0 117,6 104,3 158,9	604,5 482,9 347,2 137,1	95,4	0,64 0,37 0,20 0,18	130	155,8 288,3 212,9 277,1	592,0 341,3 234,9 172,5
78,2	5,64 4,42 3,06 1,79	70	50,1 46,2 72,1 73,4	701,9 553,8 379,9 228,6	95,5	0,56 0,39 0,13	140	102,3 227,4 288,9	662,5 337,4 175,9
78,2	3,88 2,99 1,86	80	29,2 46,7 112,0	718,8 551,3 336,0	96,3	0,40 0,26 0,13	150	142,9 171,5 226,9	624,5 445,3 239,9
79,2	2,73 2,67 1,56 0,78	90	155,6 127,7 150,0 180,5	597,8 623,1 403,0 172,5	97,3	0,48 0,45 0,35 0,10	150	98,0 143,2 116,0 308,6	664,9 606,2 485,0 140,8
85,6	2,49 1,60 0,75	90	48,4 85,7 168,3	705,2 463,3 181,7	96,9	0,40 0,27 0,15	160	120,4 164,8 188,2	641,2 446,8 273,4
86,2	1,82	100	201,6	547,7	97,4	0,31 0,25 0,16	170	65,0 98,4 123,2	695,2 511,8 337,0

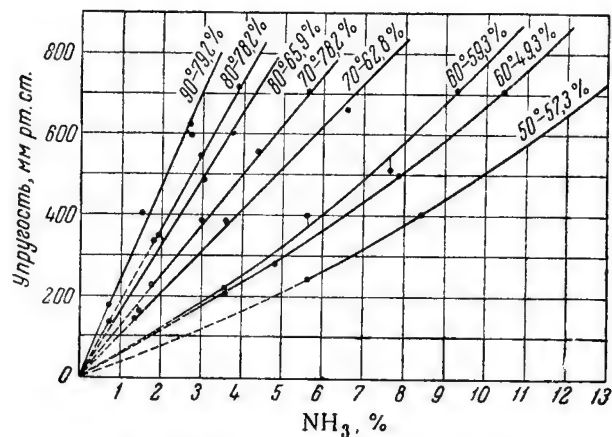


Рис. 7. Упругость паров NH_3 над системой: $\text{NH}_4\text{NO}_3\text{--NH}_3\text{--H}_2\text{O}$.

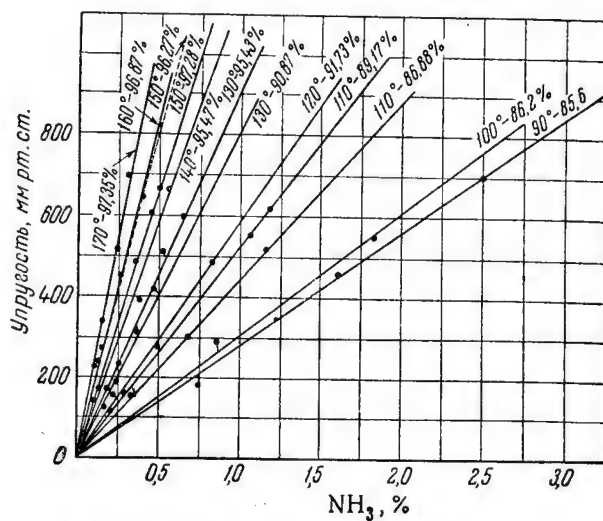


Рис. 8. Упругость паров NH_3 над системой: $\text{NH}_4\text{NO}_3\text{--NH}_3\text{--H}_2\text{O}$.

Для определения парциальных давлений HNO_3 и H_2O над растворами $\text{H}_2\text{O}-\text{NH}_4\text{NO}_3-\text{HNO}_3$ в колбу прибора (рис. 9) наливали испытуемый раствор и нагревали до кипения. Пары поднимались по узкой внутренней трубке и конденсировались в холодильнике. Конденсат собирался в пипетке и перетекал обратно в колбу. Через некоторое время наступало равновесие между жидкой и газовой фазами, на что указывала установившаяся постоянная температура кипения раствора.

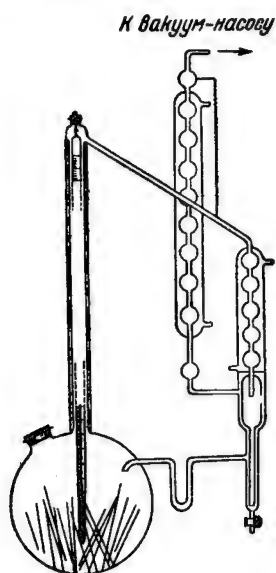


Рис. 9. Прибор для определения парциальных давлений.

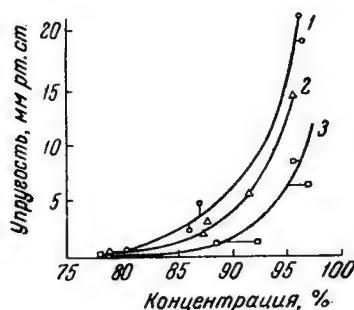


Рис. 10. Упругость паров HNO_3 над системой: $\text{NH}_4\text{NO}_3-\text{HNO}_3-\text{H}_2\text{O}(\text{HNO}_3=0,5\%)$:
1—атмосферное давление; 2—вакуум 200 мм рт. ст.; 3—вакуум 400 мм рт. ст.

Чтобы избежать конденсации газов в горле колбы, горло было сделано двойным и снабжено передвижной электропечью.

Второй холодильник прибора предназначался для окончательной конденсации паров, прошедших через первый холодильник, особенно при работе под вакуумом.

Для равномерного кипения раствора в колбу помещались тонкие стеклянные капилляры.

После достижения равновесия между жидкой и газовой фазами отбирали пробу жидкой фазы и конденсата (паровая фаза).

По анализу конденсата рассчитывали парциальные давления азотной кислоты и воды над растворами, состав которых давал анализ жидкой фазы.

Для проверки правильности выбранной методики и надежности сборки прибора предварительно проведен был опыт с 46,82%-ным раствором азотной кислоты. При давлении 440,5 мм рт. ст. раствор кипел при 100° . Конденсат содержал 18,36% HNO_3 , 81,64% H_2O , т. е. $P_{\text{HNO}_3}=26,6$ мм рт. ст. и $P_{\text{H}_2\text{O}}=413,9$ мм рт. ст., что находится в хорошем совпадении с литературными данными.

Опыты проводились с растворами, содержащими 75—97,4% NH_4NO_3 и 0,5—2,0% HNO_3 (табл. 5, рис. 10—12).

Таблица 5

Парциальные давления HNO_3 и H_2O над растворами NH_4NO_3 — HNO_3 — H_2O

Состав раствора, %		Температура, °C	Парциальные давления, мм рт. ст.		Состав раствора, %		Температура, °C	Парциальные давления, мм рт. ст.	
NH_4NO_3	HNO_3		H_2O	HNO_3	NH_4NO_3	HNO_3		H_2O	HNO_3
76,5	1,5	130,4	763,0	4,2	95,0		177,5	541,6	15,8
80,9		134,5	764,5	4,5	95,5		173,2	506,2	47,5
88,7		159,1	748,8	14,4	96,6		186,0	524,8	30,2
91,7		166,5	723,3	31,1	79,0		104,1	365,1	1,1
94,9		182,0	716,1	37,9	86,3		173,0	365,6	3,6
96,5		139,0	688,9	57,7	95,0		165,0	347,8	10,0
97,0		192,0	705,6	59,4	95,0		161,0	341,5	12,5
78,8		120,6	564,6	2,6	96,5		176,0	348,2	16,6
83,5		126,5	561,4	4,8		0,5			
91,5		148,9	560,0	12,9	80,5		129,6	748,7	0,7
93,8	1,5	160,0	528,4	24,2	86,2		142,9	764,3	2,5
94,4		168,0	523,1	30,8	87,2		150,7	742,8	4,9
95,2		177,0	511,4	35,2	86,1		136,5	735,2	22,1
79,1		106,2	367,2	2,4	97,4		207,5	745,2	19,8
85,3		112,5	363,1	3,1	78,9		117,3	552,1	0,6
					87,5		132,5	564,7	2,1
93,8		139,8	351,5	10,1	87,7		135,5	544,5	3,2
94,4		152,2	336,8	17,2	91,6		145,8	542,1	5,7
95,3		164,0	326,4	20,2	95,5		182,5	542,5	14,8
96,0		171,7	336,4	24,6	96,9		189,0	553,8	
77,4	1,0	128,9	755,0	1,8	78,2		103,6	352,3	0,4
83,8		136,0	756,5	3,7	88,6		121,3	365,5	1,3
84,7		140,0	762,8	4,6	92,4		138,5	346,4	1,4
91,3		157,5	739,3	8,5	95,7		169,3	348,5	8,8
95,4		182,0	715,3		97,0		179,0	358,4	6,6
96,2		194,5	733,3	24,0	79,8	2,0	134,2	752,7	6,3
96,7		195,0	721,6	43,4	92,9		181,7	687,4	66,6
81,8		119,4	558,1	1,6	92,6		157,5	517,7	36,5
85,5		139,9	563,6	3,8	93,5		141,5	335,3	18,9

Вязкость

Для определения вязкости был применен метод капилляра.

На основании опытных данных производили расчет коэффициента вязкости по формуле

$$\eta = \gamma \left(A\tau - \frac{B}{\tau} \right)$$

где:

η —вязкость, сантипуазы;

A и B —константы прибора ($A=0,0225$ и $B=12,5$);

γ —удельный вес испытуемого раствора;

τ —время истечения жидкости, сек.

Константы A и B определяют на основании опытов с жидкостью, вязкость которой известна.

В колбу вискозиметра (рис. 13) наливали 100 мл испытуемого раствора. Плав аммиачной селитры высокой концентрации предварительно расплавляли и наливали в вискозиметр, помещенный в термостат при температуре выше температуры плавления испытуемого раствора.

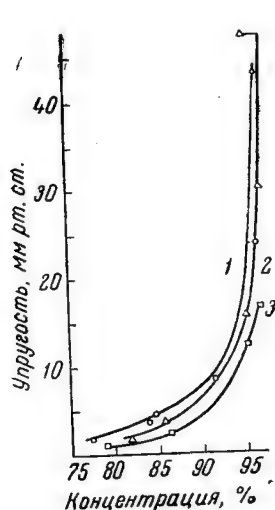


Рис. 11. Упругость паров HNO_3 над системой: $\text{NH}_4\text{NO}_3\text{—HNO}_3\text{—H}_2\text{O}$ ($\text{HNO}_3\text{—}1\%$):
1—атмосферное давление; 2—вакуум 200 мм рт. ст.; 3—вакуум 400 мм рт. ст.

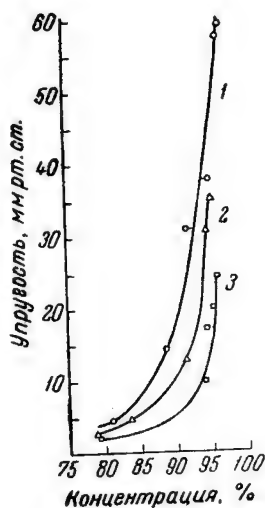


Рис. 12. Упругость паров HNO_3 над системой: $\text{NH}_4\text{NO}_3\text{—HNO}_3\text{—H}_2\text{O}$ ($\text{HNO}_3\text{—}1,5\%$):
1—атмосферное давление; 2—вакуум 200 мм рт. ст.; 3—вакуум 400 мм рт. ст.

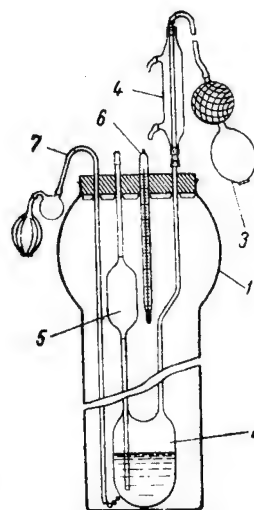


Рис. 13. Прибор для определения вязкости:
1—термостат; 2—колба вискозиметра; 3—резиновая груша; 4—холодильник; 5—пипетка; 6—термометр; 7—трубка для подачи воздуха для перемешивания.

В качестве термостатной жидкости применяли глицерин; перемешивание глицерина производили воздухом.

Раствор из резервуара вискозиметра передавливали резиновой грушей в пипетку до верхней метки; отъединив грушу, давали раствору свободно стекать до нижней метки и отмечали секундомером время истечения жидкости.

Для каждой концентрации раствора производили по 3—4 определения.

Во избежание частичного испарения воды трубку вискозиметра соединяли с обратным холодильником.

Были определены вязкости водных растворов: аммиачной селитры от 50 до 99,2%, кальцевой селитры от 30,55 до 80%, кальцевой селитры от 30,55 до 80% с добавкой 5% аммиачной селитры и натриевой селитры от 26,8 до 62,8% (табл. 6—9 и рис. 14—17*).

* Кроме экспериментальных точек, на некоторых кривых нанесены точки по литературным данным.

Таблица 6

Вязкость растворов азотнокислого аммония при различных температурах
(сантипуазы)

Темпера- тура, °C	Концентрация, %							
	50	60	70	80	85	91,14	97,61	99,24
20	1,45							
30	1,19							
40	1,00	1,65	2,5					
50	0,87	1,30	2,05					
60	0,87	1,15	1,76					
70	0,76	1,02	1,55	2,50				
80	0,64	0,93	1,40	2,23	2,80			
90	0,60	0,85	1,28	2,00	2,55			
100	0,54	0,76	1,15	1,60	2,32			
110	0,48	0,70	1,06	1,66	2,15	3,87		
120	0,42	0,64	0,78	1,55	2,02	3,45		
130				1,46	1,90	3,10		
140				1,34	1,80	2,81		
150					1,71	2,57		
160							4,79	
170							4,28	4,78
180							3,98	4,26
190								3,86

Примечание. Данные для 50, 60, 70, 80 и 85%-ных растворов NH_4NO_3 получены И. Р. Кричевским и Р. С. Ицкович.

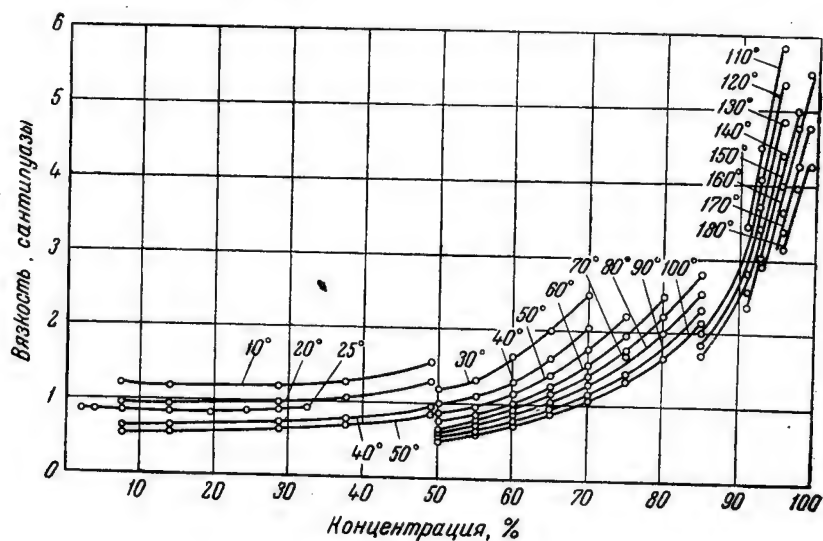


Рис. 14. Вязкость растворов NH_4NO_3 .

Таблица 7

Вязкость растворов азотнокислого кальция при различных температурах
(сантипуазы)

Темпера- тура, °C	Концентрация, %					
	30,55	40,00	48,99	60,0	70,0	80,0
50	1,26	2,05	3,80	—	—	—
60	—	1,72	3,13	7,73	51,29	—
70	0,9	1,45	2,70	6,13	35,47	—
80	0,79	1,25	2,26	4,65	24,90	—
90	0,69	1,09	1,95	4,09	19,32	105,62
100	0,61	0,96	1,71	3,71	15,43	78,04
110	—	—	—	2,85	12,73	51,65

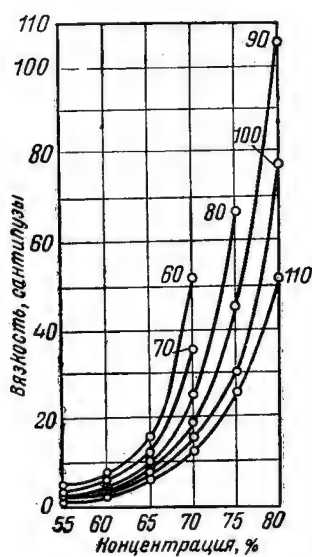


Рис. 15. Вязкость растворов
 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$

Таблица 8

Вязкость растворов азотнокислого кальция с добавкой 5% NH_4NO_3^*
при различных температурах
(сантипуазы)

Темпера- тура, °C	Концентрация, %					
	31,84	41,80	51,65	60,0	70,0	79,0
50	1,47	3,22	5,76	10,12	—	—
60	—	—	—	7,85	—	—
70	1,06	1,59	3,85	6,30	—	—
80	0,94	1,38	—	5,25	22,80	—
90	0,82	1,22	2,73	4,40	17,20	—
100	0,72	1,07	—	3,65	14,20	—
110	—	—	2,13	3,20	11,40	—
120	—	—	—	2,00	9,05	46,0
130	—	—	—	1,80	7,50	30,40

* Добавка NH_4NO_3 рассчитана по отношению к содержанию $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$.

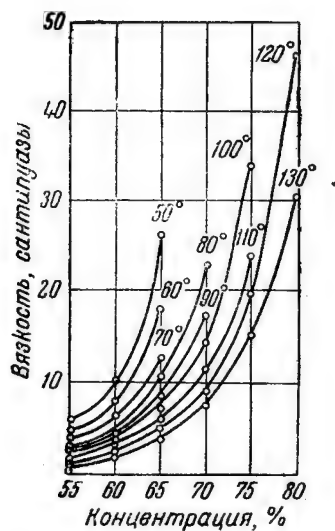
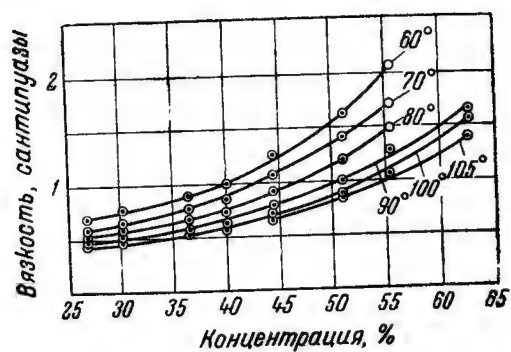


Рис. 16. Вязкость растворов $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ + доб. NH_4NO_3 .

Таблица 9

Вязкость растворов азотнокислого натрия при различных температурах
(сантипуазы)

Темпера- тура, °C	Концентрация, %					
	26,78	36,40	44,31	50,94	56,35	62,78
60	0,695	0,900	1,256	1,638	2,067	—
70	0,594	0,778	1,079	1,411	1,719	—
80	0,528	0,679	0,928	1,201	1,492	—
90	0,492	0,582	0,795	1,017	1,288	1,666
100	0,431	0,534	—	—	—	1,506
105	—	—	0,669	1,856	1,070	1,394
110	—	—	—	—	—	1,321

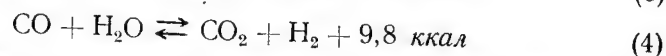
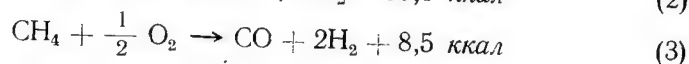
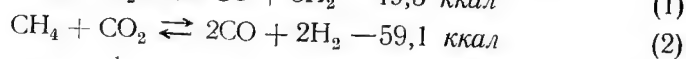
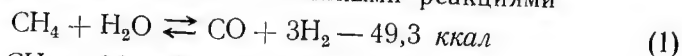
Рис. 17. Вязкость растворов NaNO_3 .

II. КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

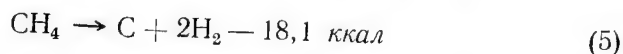
Кандидат хим. наук А. Г. ЛЕЙБУШ*

ОБ ОБРАЗОВАНИИ УГЛЕРОДА ПРИ КОНВЕРСИИ МЕТАНА С ВОДЯНЫМ ПАРОМ И С КИСЛОРОДОМ

При промышленном проведении процесса каталитической конверсии метана с водяным паром или с кислородом с целью получения водорода и смесей его с азотом или окисью углерода существенное значение имеет образование углерода. При некоторых условиях параллельно с основными реакциями



может протекать термический распад метана с выделением углерода:



что вызывает большие производственные затруднения.

Для уменьшения расхода тепла на проведение эндотермических реакций конверсии исходный газ и реагирующие с ним компоненты предварительно подогревают до 400—600°.

В дальнейшем, в зависимости от назначения конвертированного газа и предъявляемых требований по содержанию в нем остаточного метана, могут быть применены две принципиально различные технологические схемы переработки:

а) Конверсия метана с водяным паром или с углекислым газом в трубчатой печи радиантного типа при температуре в слое катализатора, постепенно возрастающей от 400 до 800°. Необходимое для процесса тепло получают путем наружного обогрева заполненных катализатором труб из жароупорной стали, для чего сжигают какой-либо газ.

б) Конверсия метана с кислородом или воздухом, обогащенным кислородом, в аппарате шахтного типа с внутренней огнеупор-

* В работах принимали участие В. А. Каржавин, О. Б. Уваров, В. П. Корнилов, Г. Я. Берго, В. С. Оленев и др.

ной футеровкой. Процесс может быть осуществлен с добавкой водяного пара и без него. Температура на выходе из слоя катализатора, в зависимости от содержания в исходном газе примесей сернистых соединений, составляет 850—1100°.

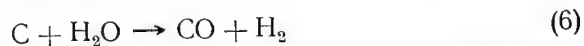
В данной статье обобщены результаты проведенных нами исследований по изучению условий, при которых образуется углерод как при предварительном нагревании метана с водяным паром в отсутствие катализатора, так и при каталитической конверсии метана по указанным выше технологическим схемам.

Нагревание метана с водяным паром в отсутствие катализатора

При нагревании в пустой кварцевой трубке смеси, состоящей из одного объема метана и двух (трех) объемов водяного пара, в динамических условиях при времени пребывания в зоне нагрева 1—8 сек.¹ заметное образование углерода начинается при температуре ~880°. Заполнение реакционной трубки кусочками шамота и добавление кислорода к исходному газу или непосредственно в зону реакции не оказывали значительного влияния на начало выделения углерода. С повышением температуры количество выделяющегося углерода значительно возрастает; но при 1200—1250° оно начинает заметно снижаться, так как увеличивается скорость реакции между выделяющимися углеродом и водяным паром².

В статических условиях¹ при длительности нагревания смеси метана с паром от 0,25 до 6 час. выделение углерода начинается уже при 750°. С повышением температуры до 950° оно увеличивается, а при дальнейшем повышении температуры начинает уменьшаться. При увеличении парциального давления метана и уменьшении количества добавляемого водяного пара скорость образования углерода увеличивается.

Количество углерода, оседающего на стенках кварцевой трубки, зависит от соотношения скоростей двух параллельно протекающих реакций: термического распада метана до углерода по уравнению (5) и взаимодействия образовавшегося углерода с водяным паром



Без специальных катализаторов значительное увеличение скорости реакции (6) происходит при температурах выше 1200°, если время реакции мало (1—8 сек.). При температурах выше 950° скорость реакции (6) увеличивается при длительном нагревании метана с водяным паром (0,25—6 час.). В статических условиях увеличение избытка водяного пара и добавление к газопаровой смеси 20—60% кислорода от объема метана способствуют ускорению газификации выделившегося в начальный момент углерода.

Без добавления водяного пара, как показывают данные³, начало термического распада метана при нагревании его в отсутствие катализатора наблюдается при 700—750°.

Из полученных результатов следует, что предварительное нагревание в теплообменниках одного метана или в смеси с водяным паром до 600° не связано с опасностью выделения углерода.

Конверсия метана с водяным паром на никелевом катализаторе

Как показали наши многочисленные исследования в лабораторном и полужаводских масштабах, при проведении реакции конверсии метана на никелевом катализаторе и добавлении водяного пара или углекислого газа в двукратном количестве [против теоретически необходимого для достижения равновесного превращения по реакциям (1), (2) и (4)] выделения углерода в интервале температур $400—1100^{\circ}$ не происходит^{3,5,6}. Однако при значительном уменьшении или прекращении добавки окислителя выделение углерода по реакции (5) на никелевом катализаторе начинается уже при температуре $\sim 400^{\circ}$. Необходимо было выяснить, как влияет такое временное зауглероживание катализатора на его активность.

Исследования проводились при температурах 600, 800 и 1000° на лабораторной установке, описанной нами ранее⁵. При каждой температуре на свежем образце никелевого катализатора (нанесенного на кусочки шамота размером 3—4 мм), активированного окислами хрома, вначале проводили в течение 6—8 час. конверсию природного газа ($\text{CH}_4 \sim 80\%$, $\text{N}_2 \sim 20\%$) с водяным паром ($\text{H}_2\text{O} : \text{CH}_4 = 2,5 : 1$). При этом объемная скорость составляла 300 м^3 исходного сухого газа в час на 1 м^3 катализатора. Предварительно газ тщательно очищали от сернистых соединений. Затем прекращали добавление водяного пара и в течение определенного времени зауглероживали катализатор при пропускании одного природного газа со скоростью 300. Крекированный газ при этом систематически анализировали. После окончания зауглероживания проверяли активность катализатора при конверсии природного газа с водяным паром, добавляемым в указанном выше соотношении. Если первоначальная активность не восстанавливалась, выжигали углерод продуванием через катализатор либо смеси из 95% водяного пара и 5% азота, либо смеси воздуха или кислорода при температуре опыта. Газификацию углерода заканчивали, когда содержание CO_2 в продувочных газах снижалось до 0,3—0,4%.

Результаты двух опытов (из четырех проведенных) по зауглероживанию катализатора при 600° приведены на рис. 1 и 2. До начала зауглероживания при этой температуре в конвертированном газе остается 8—10% непрореагировавшего метана, что соответствует превращению 65—70% исходного количества метана. В результате часового зауглероживания активность катализатора значительно упала; после возобновления подачи водяного пара содержание метана в конвертированном газе постепенно возросло до 28%. После длительной газификации углерода водяным паром

(в течение 8,5 час.) активность катализатора значительно повысилась, но полностью не восстановилась.

При вторичном получасовом зауглероживании катализатора активность его снова снизилась, причем степень разложения метана колебалась от 44 до 56%. Длительное прожигание углерода

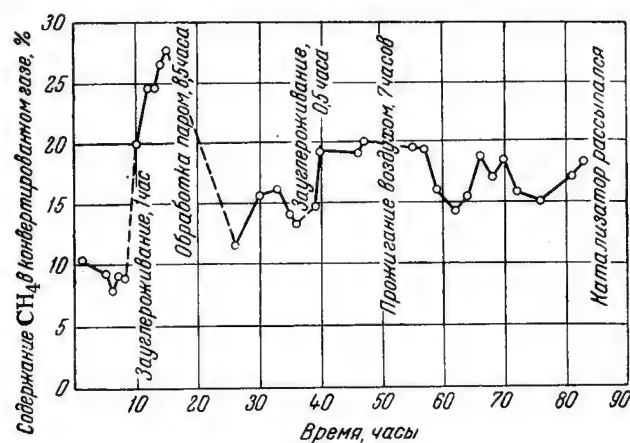


Рис. 1. Действие науглероживания на никелевый катализатор при 600°.

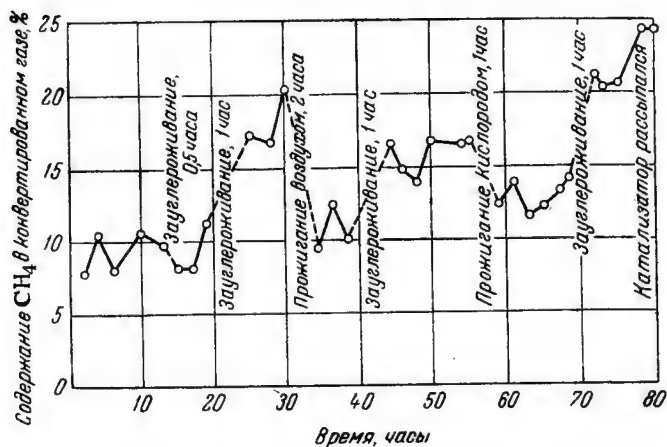


Рис. 2. Действие науглероживания на никелевый катализатор при 600°.

воздухом (в течение 7 час.) не повысило активность катализатора: в течение последующих 30 час. содержание CH₄ в конвертированном газе колебалось от 14 до 20%.

Выгруженный после 83 час. работы катализатор оказался полностью разрушенным. Небольшое количество целых зерен

осталось только в верхнем слое на выходе газа из реактора, остальные же зерна катализатора рассыпались в порошок. Образование новой поверхности при разрушении носителя и служило, вероятно, причиной колебавшегося состава конвертированного газа.

Примерно аналогичное поведение катализатора наблюдалось и в других опытах при 600° , где прожигание выделившегося углерода проводили кислородом или воздухом. К концу опыта катализатор разрушился, сопротивление его увеличилось, активность была неустойчивой и значительно ниже, чем до покрытия поверхности катализатора углеродом. Повторное прожигание катализатора кислородом с последующим восстановлением водородом спо-

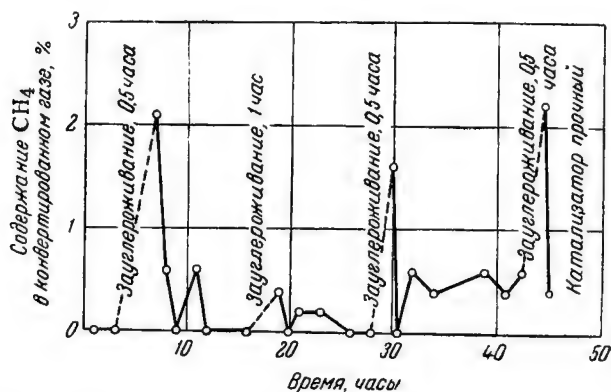


Рис. 3. Действие науглероживания на никелевый катализатор при 800° .

собствовало лишь незначительному повышению активности. Во всех опытах при общей длительности зауглероживания 1,5—3 часа (3 операции по 0,5—1 час.) имело место почти полное разрушение кусочков катализатора с образованием порошка. Выгруженный непосредственно после получасового зауглероживания катализатор был покрыт легкой сажей только в нижней части приблизительно на $\frac{1}{3}$ высоты (общая высота слоя катализатора 110 мм). На остальной части катализатора углерода не было.

Поведение катализатора в результате его зауглероживания при 800° (на примере одного из проведенных опытов) показано на рис. 3. Непосредственно после зауглероживания в течение 0,5—1 часа степень конверсии метана с водяным паром понижалась с 98—99 до 70—90%, содержание метана в конвертированном газе возрастало с 0,2—0,4 до 2—5%. Однако в процессе конверсии метана с избытком водяного пара углерод быстро газифицировался и активность катализатора практически полностью восстанавливалась. Катализатор, выгруженный через 45—142 час. работы, после 3—4 операций зауглероживания по 0,5—1 час.,

которые чередовались периодами конверсии с водяным паром, состоял из прочных зерен; углерод на катализаторе не отложился.

Для проверки действия более длительного непрерывного зауглероживания на механическую прочность катализатора был проведен следующий опыт. После 5 час. конверсии с водяным паром, в течение которых метан разлагался практически нацело, катализатор подвергался трехчасовому непрерывному зауглероживанию, после чего его сразу выгрузили. Катализатор был черного цвета, нижний слой его (на входе газа) рассыпался в порошок, а зерна верхнего слоя остались прочными.

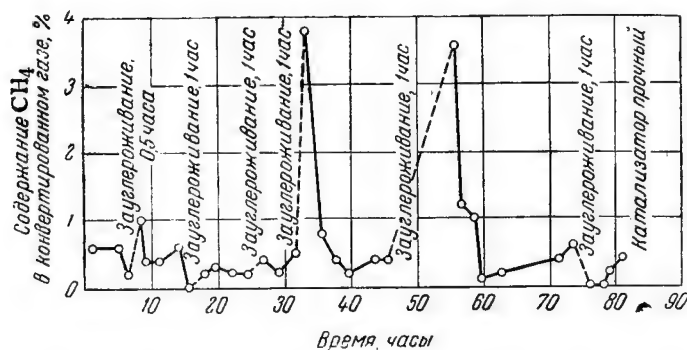


Рис. 4. Действие науглероживания на никелевый катализатор при 1000°.

При исследовании поведения катализатора под действием зауглероживания при 1000° к природному газу добавляли сероуглерод в количестве $\sim 25 \text{ мг S/м}^3$ газа. Таким путем избегали дезактивации катализатора вследствие взаимодействия никеля с кремнеземом, содержащимся в шамоте⁵.

Многочисленные зауглероживания катализатора (рис. 4) продолжительностью 0,5—1 час приводили лишь к кратковременному понижению активности. В процессе конверсии происходила газификация углерода водяным паром, и активность полностью восстанавливалась. Зерна катализатора как после одиннадцатикратного зауглероживания продолжительностью по 1 часу каждое, так и после двукратного зауглероживания продолжительностью по 3 часа полностью сохраняли первоначальную механическую прочность.

В таблице приведены данные о степени разложения метана и количестве отложившегося углерода при пропускании через катализатор природного газа без водяного пара в интервале температур 600—1000°.

Степень разложения метана при 600° составляла 37—40%, а скорость отложения углерода 0,050—0,045 г в час на 1 г катали-

Крекинг метана на никель-хромовом катализаторе

(Исходный газ: 80% CH₄, 20% N₂. Объемная скорость по исходному газу 300, вес катализатора 80 г)

Температура °C	Время от начала операции зауглероживания, минуты	Состав крекирован. газа, % об.					Степень крекинга CH ₄ , %	Скорость образования углерода, г/г катализатора в час.	Выделилось углерода за всю операцию, г
		CO ₂	CO	H ₂	CH ₄	N ₂			
600	30	0,4	1,2	50,0	36,2	12,2	40	0,050	3,8
600	60	0,2	0,6	46,4	39,6	13,2	37	0,045	
600	30	0,4	2,2	47,8	38,6	11,0	37	0,045	3,6
600	60	0,0	1,0	48,4	38,6	12,0	37	0,045	
600	30	0,2	0,0	56,4	31,4	12,0	48	0,062	4,6
600	60	0,2	0,0	52,4	35,4	12,0	41	0,055	
800	30	1,8	4,2	73,0	9,2	11,8	80	0,102	7,5
800	60	1,0	4,8	62,6	19,2	12,4	65	0,085	
800	30	0,4	3,4	65,4	18,4	12,4	68	0,087	5,8
800	60	0,0	3,2	59,2	25,2	12,4	56	0,057	
800	30	0,6	3,4	68,8	10,0	17,2	78	0,10	4,0
1000	30	0,0	2,8	85,6	1,0	10,6	96	0,124	12,1
1000	60	0,2	3,0	63,0	22,1	11,7	63	0,081	
1000	90	0,0	3,0	46,5	37,1	13,4	41	0,053	
1000	120	0,0	3,4	41,2	41,4	14,0	35	0,045	
1000	30	0,0	2,6	85,8	0,8	10,8	98	0,126	13,7
1000	60	0,0	2,0	78,4	6,8	12,8	86	0,111	
1000	90	0,2	2,2	63,6	22,6	11,4	45	0,058	
1000	120	0,0	2,2	44,8	38,8	14,2	36	0,046	
1000	30	0,0	3,8	74,3	8,8	13,1	80	0,103	4,1

затора. За одну операцию зауглероживания продолжительностью 1 час на катализаторе откладывалось 3,5—4,5 г углерода.

При 800° метан в течение первого получаса крекировался уже на 78—80%, а в дальнейшем, по мере блокирования поверхности катализатора углеродом, степень крекинга падала и к концу первого часа составляла 55—65%. Скорость отложения углерода вначале была равна 0,1 г в час на 1 г катализатора, а затем падала до 0,06—0,08 г. За первый час на катализаторе оседало 6—8 г углерода.

Еще больше падала степень разложения метана по мере отложения углерода на поверхности катализатора при 1000°. В течение первого получаса она составляла 96—98%, а после двух часов непрерывного пропуска природного газа степень разложения метана упала до 35%. В течение первого часа на катализаторе оседало 8—10 г углерода.

Приведенные цифры показывают, что причиной механического разрушения катализатора при 600—800° не является абсолютное количество выделившегося углерода. Решающую роль здесь играет модификация углерода.

При температуре 600° углерод образуется в виде легкой тонкодисперсной сажи, не препятствующей проникновению метана вглубь зерна. Распад метана до углерода происходит при этом не только на наружной поверхности кусочка катализатора, но и во внутренних порах катализатора. Образование в них новой твердой фазы и приводит к разрыву зерна.

Чем выше температура, тем крупнее и плотнее кристаллы образующегося углерода, которые закрывают поры и затрудняют проникновение метана вглубь зерна. Вследствие этого при 800° разрушение зерен наблюдается только после непрерывного трехчасового зауглероживания, а при 1000°, когда углерод образуется в виде плотного графита, разрыва зерен вообще не происходит.

Рассыпание кусков никелевого катализатора при термическом распаде метана до углерода в интервале температур 600—800° наблюдалось нами в случае применения в качестве носителя не только шамота, но и алунда, цемента, неглазированного фарфора и других материалов⁶. Происходило также разрыхление и частичное рассыпание катализатора, состоявшего из кусочков металлического никеля без носителя.

Разрушение шамота при образовании углерода наблюдали и другие исследователи. По мнению Будникова⁷, при наличии в огнеупоре соединений железа при температурах 450—500° каталитически ускоряется реакция



и происходит разрыв кирпича вследствие отложения в его порах углерода. Особенно заметно сильное разрушение огнеупора при наличии в кирпиче пятен железа, вокруг которых образуются вздутия, а затем и разрушения.

Другие исследователи⁸ описывают процесс разрушения огнеупорного кирпича (содержавшего значительное количество соединений железа) в процессе термического крекинга метана при 800°. В местах вкраплений восстановленного метаном железа происходит каталитическая реакция термического распада метана, и углерод откладывается на катализаторе в увеличенных количествах. Вследствие этого кирпич трескается и постепенно разрушается.

Таким образом, результаты проведенных исследований показывают, что науглероживание катализатора при прекращении или значительном уменьшении количества добавляемого окислителя является наиболее опасным в интервале температур 600—800° из-за происходящего разрыва кусков катализатора.

Конверсия метана с кислородом на никелевом катализаторе

При осуществлении этого процесса используется тепло, выделяемое при экзотермической реакции (3) и сжигании небольшого количества горючих компонентов до CO_2 и H_2O . Если конвертированный газ предназначен для синтеза аммиака, конверсию проводят с применением воздуха, обогащенного кислородом; при этом отношение водорода к азоту в конечном газе должно составить 3 : 1. При получении безазотистого газа для синтеза спиртов или

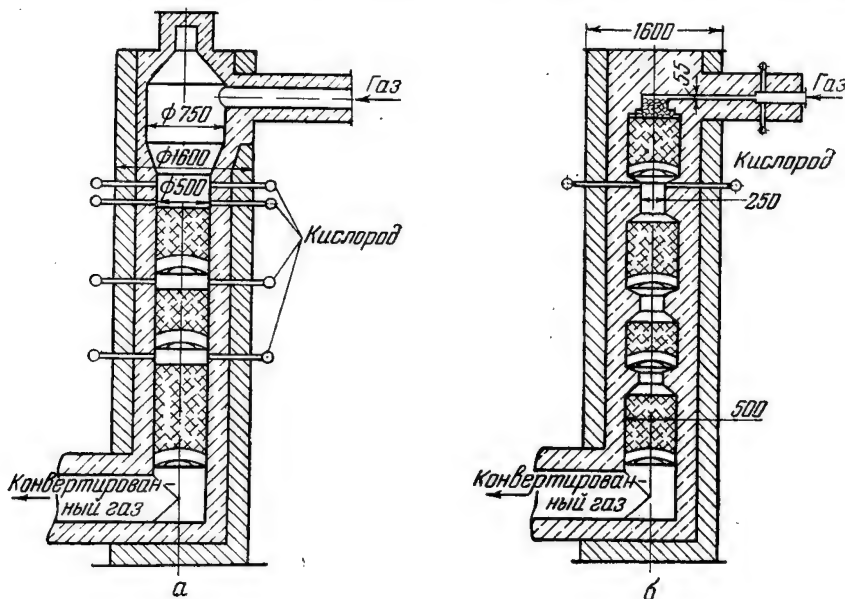


Рис. 5. Контактный аппарат:
а — первоначальной конструкции; б — реконструированный.

моторного топлива реакцию проводят с чистым кислородом. Для уменьшения возможности выпадения углерода и устранения нежелательных местных перегревов к конвертируемому газу часто добавляют небольшое количество водяного пара.

При изучении процесса в лабораторных условиях, когда смесь метана с водяным паром и кислород поступали непосредственно на никелевый катализатор, никогда не наблюдались отложения углерода⁵. Эти затруднения начались только после перехода на ползаводские испытания.

Первый реактор, смонтированный нами в 1934 г. на опытной установке в Горловке (рис. 5), представлял собой футерованную цилиндрическую камеру с внутренним диаметром 0,5 м, в которой на трех решетчатых сводах располагался никелевый катализатор. Смесь коксового газа ($\text{CH}_4 \sim 25\%$) или метановой фракции ($\text{CH}_4 \sim 75\%$)

с небольшим количеством водяного пара (пар : газ = 0,5 : 1), предварительно подогретая до 400° , поступала в верхний пустой объем реактора, куда через узкие фурменные отверстия подавали воздух, обогащенный кислородом. Ввиду значительного содержания сернистых соединений в коксовом газе ($\sim 0,3 \text{ г S/м}^3$) для достижения практически полного превращения метана температуру в слоях катализатора поддерживали на уровне $1100\text{—}1150^{\circ}$ дополнительным вводом кислорода. Производительность аппарата — до $250 \text{ м}^3/\text{час}$ конвертированного газа.

В верхнем пустом объеме реактора происходило воспламенение газов еще до попадания их на катализатор, что вызывало образование тонкодисперсного углерода, частично оседавшего на катализаторе, а в основном выносившегося из реактора с конвертированным газом.

На рис. 5 показан также реконструированный контактный аппарат. Верхний пустой объем был заполнен катализатором, а канал для предварительного смешения газо-паровой смеси с кислородом был такого сечения, что линейная скорость газов в нем составляла $\sim 20 \text{ м/сек}$ (при 0° и 760 мм) и значительно превышала скорость распространения пламени. Для лучшего перемешивания газов было уменьшено также сечение каналов, соединяющих между собой отдельные зоны катализатора.

Как показали результаты длительных испытаний², при указанных условиях смешения газов в канале (температура $\sim 400^{\circ}$) смесь до ее попадания на катализатор не воспламеняется, реакция между метаном и кислородом протекает только на катализаторе, вследствие чего углерод не образуется. Следует отметить, что при увеличении сечения канала смешения [скорость газовой смеси в нем составляла $\sim 4 \text{ м/сек}$ (при 0° и 760 мм)] процесс был неустойчив. Вследствие обратного проскока газов из реактора нередко происходило воспламенение смеси в канале с образованием небольших количеств углерода.

В 1941 г. на опытной установке в Днепродзержинске был построен и испытан контактный аппарат, аналогичный реконструированному, но больших размеров (рис. 6); внутренний диаметр аппарата равен $1,2 \text{ м}$, производительность $\sim 1200 \text{ м}^3/\text{час}$ конвертированного газа.

Конверсии подвергался газ со средним содержанием (в % объемн.):

CO_2	9,0
CO	11,2
H_2	56,5
CH_4	20,8
N_2	2,5

К 1 объему указанного газа добавляли $\sim 0,5$ объема водяного пара. Температура газо-паровой смеси в канале смешения после добавления воздуха, обогащенного кислородом, составляла

500—520°. Ввиду отсутствия сернистых соединений в исходном газе для практически полного превращения метана достаточно было

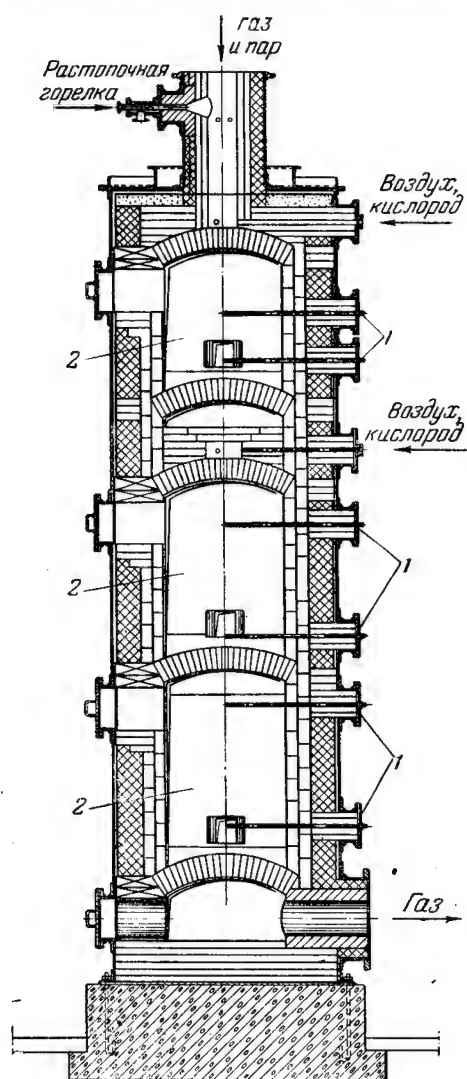


Рис. 6. Контактный аппарат:
1 — интсеры для замера температуры и отбора газа на анализ; 2 — катализатор.

поддерживать температуру на выходе из контактного аппарата на уровне 800—850°.

Непрерывная двухмесячная работа этого аппарата снова подтвердила, что процесс конверсии метана с кислородом на активном никелевом катализаторе при условиях, исключающих возможность окисления метана кислородом в пустом объеме, не сопровождается образованием углерода.

Как было значительно позднее сообщено⁹, в Германии был разработан и осуществлен способ конверсии газов, содержащих метан. По этому способу в верхней части шахтной печи—так называемой камере сжигания—смесь газа и пара сжигали с кислородом при 1100—1200° [уравнение (3)]. Непрореагировавший метан (5%) взаимодействовал затем с водяным паром в нижней части шахтной печи над никель-магниевым катализатором при 800—900°. При этом в пламени образовывалось значительное количество углерода, который попадал с потоком газа на катализатор. Здесь вследствие недостаточной скорости реакции взаимодействия углерода с водя-

ным паром (время пребывания 1 сек.) уничтожалась лишь часть углерода, и катализатор через несколько недель эксплуатации забивался.

В производственных условиях для борьбы с зауглероживанием катализатора применили вдувание в пламя через центральное

сопло распыленного раствора никелевой соли. При этом пары никеля, адсорбируясь на частицах углерода, содействуют их взаимодействию с водяным паром.

Однако и в этом случае¹⁰ не удалось избежать образования углерода даже при конверсии газа, содержащего не более 30% метана. Для удаления углерода из газа, идущего на синтез, прибегали к сложным методам очистки.

Переработка по указанному методу газов с содержанием более 30% метана из-за возрастающей скорости образования углерода и забивания контактного аппарата невозможна.

Во Франции в последние годы разработан метод конверсии метана с водяным паром и кислородом, позволяющий избежать образования углерода¹⁰. В принципе этот метод весьма схож с методом, осуществленным нами в полужаводских условиях еще в 1934 г. Он отличается только тем, что смесь метана, водяного пара и кислорода во избежание воспламенения предварительно не подогревается и по поступлении в контактный аппарат немедленно попадает на активный смешанный катализатор. Указывается, в полном соответствии с нашими данными, полученными в 1934 г., что реакция между метаном и кислородом в пустом пространстве неизбежно вызывает образование углерода.

В Италии в последние годы^{11,12} также осуществлен в промышленном масштабе метод каталитической конверсии метана со смесью водяного пара и кислорода, позволяющий получать технологический газ для синтеза аммиака без следов углерода. Отмечается, что исходные компоненты поступают в реактор подогретыми; для данного метода большое значение имеет подбор соответствующей скорости газовой смеси.

Выводы

Исследованы условия образования углерода при нагревании метана с водяным паром в отсутствие катализатора при 700—1200°. В лабораторных условиях и на полужаводских установках изучены условия выделения углерода при конверсии метана с водяным паром и кислородом на никелевом катализаторе в интервале температур 400—1100°.

Установлено, что в отсутствие катализатора нагревание смеси метана с водяным паром до 650—700° из-за малой скорости реакции термического распада метана может быть произведено без образования углерода.

Взаимодействие метана с водяным паром или с углекислым газом на никелевом катализаторе при добавлении окислителей в двукратном количестве против необходимого для достижения равновесия по реакциям (1) и (4) протекает в интервале температур 400—1100° только до CO₂, CO и H₂ и не сопровождается выделением углерода. При значительном уменьшении или прекращении добавки окислителя термический распад метана с образованием углерода

да на никелевом катализаторе протекает с заметной скоростью уже при 400° . В интервале температур $600-800^{\circ}$ реакция протекает не только на поверхности, но и в порах катализатора. Вследствие этого внутри зерна образуется новая твердая фаза—углерод, что приводит к механическому разрушению гранул катализатора до порошка. Зауглероживание катализатора при 1000° и выше не вызывает его механического разрушения.

Активность зауглероженного катализатора резко понижается. Однако в процессе конверсии с водяным паром при $800-1000^{\circ}$ происходит газификация выделившегося углерода и полное восстановление первоначальной активности катализатора. При 600° после выжигания углерода активность катализатора остается пониженной.

Окисление метана кислородом до CO и H_2 в отсутствие катализатора в исследованном интервале температур ($900-1250^{\circ}$) неизбежно связано с образованием углерода. Если проводить эту реакцию на активном никелевом катализаторе в условиях, исключающих воспламенение смеси метана с водяным паром и кислородом до ее поступления на катализатор, то процесс конверсии может быть осуществлен без отложения углерода.

Литература

1. А. Г. Лейбуш, Г. Я. Берго, ЖХП, **15**, № 5, 41 (1938).
2. В. А. Каржавин, А. Г. Лейбуш, В. С. Оленев, Г. Я. Берго, Б. Н. Овчинников, ЖХП, **13**, № 3, 139 (1936).
3. L. Kassel, J. Am. Chem. Soc., **54**, 3949 (1932).
4. А. Г. Лейбуш, М. А. Людковская, Труды ГИАП, вып. II, Госхимиздат, 1953.
5. Б. П. Корнилов, А. Г. Лейбуш, Труды ГИАП, вып. III, Госхимиздат, 1954.
6. М. А. Шполянский, А. Г. Лейбуш, Труды ГИАП, вып. IV, Госхимиздат, 1954.
7. П. П. Будников, Керамическая технология, ч. II, ДНТБУ, Харьков—Киев, 1933.
8. C. L. Thomas, G. Egloff, J. C. Morrel, Ind. Eng. Chem., **31**, 1090 (1939).
9. E. Bartholome, Angew. Chem., **61**, 388 (1949).
10. J. Vergues, M. Patry, Chim. et Ind., **63**, 487 (1950).
11. G. Pastonesi, Chimica e l'ind., **35**, 699 (1953).
12. T. Barelli, A. Teatini, Riv. Combustibili, **9**, 35 (1955).

Кандидат техн. наук В. Д. ЛИВШИЦ

**ВЛИЯНИЕ НАЧАЛЬНОГО СОДЕРЖАНИЯ АММИАКА
В ЦИРКУЛЯЦИОННОМ ГАЗЕ
НА ПРОИЗВОДИТЕЛЬНОСТЬ КОЛОННЫ СИНТЕЗА**

Как известно, на всех заводах синтетического аммиака азото-водородная смесь, поступающая в колонну синтеза, содержит некоторое количество аммиака, остающегося в газовой смеси после его конденсации. Содержание аммиака в циркуляционной азото-водородной смеси колеблется от 3 до 7% и зависит от хладагента (вода или аммиак), применяемого для охлаждения смеси.

В данной работе изучено влияние начального содержания аммиака в циркуляционной газовой смеси на производительность катализатора. Исследование проводилось при давлении 300 *атм* и содержании 3, 5 и 7% аммиака во входящей в колонну синтеза газовой смеси.

Температура процесса менялась от 400 до 500°, а объемные скорости от 15 000 до 45 000 л газа на 1 л катализатора. Опыты проводились на железном, дважды промотированном катализаторе с зернением в 3 *мм*.

Описание установки

Для обеспечения заданного содержания аммиака в азото-водородной смеси, поступающей в колонку синтеза, были установлены две последовательно соединенные колонки синтеза (рис.1). В случае необходимости обе колонки могли работать и независимо друг от друга. Во избежание конденсации аммиака соединительная коммуникация имела обогрев.

Исследование велось на чистой азото-водородной смеси, полученной разложением жидкого аммиака и прошедшей затем тщательную очистку от следов масла и кислорода сначала при атмосферном давлении, а затем при давлении 300 *атм*. Из аппаратов очистки высокого давления чистая и сжатая азото-водородная смесь поступала через коллектор в колонки синтеза.

В первую по ходу газа колонку синтеза загружался малоактивный катализатор, имеющий при 300 *атм* давления очень низкий процент контактирования. Во вторую колонку загружался испытываемый образец катализатора.

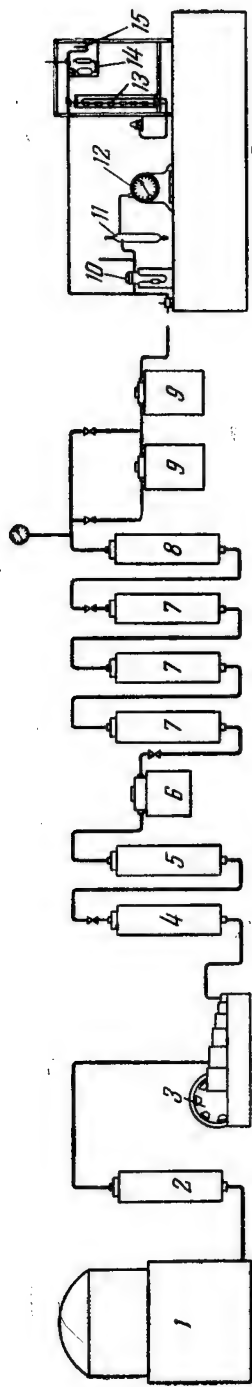


Рис. 1. Схема установки синтеза аммиака:

1—газгольдер; 2—осушитель; 3—компрессор; 4—маслоотделитель; 5—маслоотделитель; 6—форконтракт; 7—фильтры высокого давления; 8—буфер; 9—буфер; 10—реометр; 11—аппарат Рейха; 12—газовые часы; 13—бюретка; 14—манометр; 15—фильтры высокого давления.

Катализаторы предварительно восстанавливались азото-водородной смесью при определенных давлениях, температуре и объемной скорости. После восстановления во второй колонке определялась активность изучаемого образца катализатора на чистой азото-водородной смеси при давлении 300 атм, объемных скоростях 15 000, 30 000 и 45 000 л газа на 1 л катализатора и при температурах 400, 450, 475 и 500°.

В первой колонке подбирался такой температурный режим работы катализатора, при котором можно было бы получить на выходе заданные количества аммиака при разных объемных скоростях.

Когда содержание аммиака в азото-водородной смеси, выходящей из первой колонки, доходило до заданной величины, азото-водородо-аммиачная смесь поступала по обогреваемой трубе во вторую колонку синтеза.

Результаты экспериментов и их обсуждение

Известно, что увеличение объемных скоростей повышает производительность колонн синтеза. Это положение, как показывают экспериментальные данные¹, справедливо только для чистой азото-водородной смеси (рис. 2).

Если же в азото-водородной смеси будет содержаться аммиак, условия работы катализатора меняются.

Естественно, что в этом случае производительность колонны синтеза определяется уже не содержанием аммиака на выходе из колонны, а увеличением количества аммиака, т. е. разностью между содержанием аммиака на выходе из колонны и в исходной смеси. Следует учесть, что может наступить такой момент, когда

дальнейшее увеличение объемной скорости не будет давать повышения производительности.

Представленные на рис. 2 расчетные данные показывают, что увеличение объемной скорости от 60 000 до 90 000 при работе с азото-водородной смесью с начальным содержанием 5% NH_3 не приводит к повышению производительности. При наличии же в газовой смеси 7% аммиака повышение производительности колонки синтеза прекращается с увеличением объемной скорости от 45 000 до 60 000 и снижается при увеличении ее до 90 000. Даже при содержании 3% аммиака в циркуляционной смеси увеличение объемных скоростей замедляет рост производительности колонны синтеза.

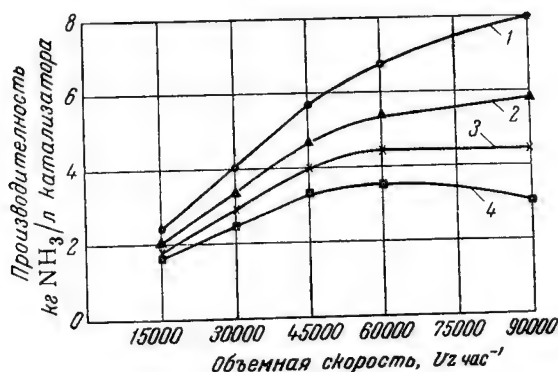


Рис. 2. Производительность 1 л катализатора в кг NH_3 (расчетные данные):

1 — чистый газ; 2 — газ с 3% NH_3 ; 3 — газ с 5% NH_3 ; 4 — газ с 7% NH_3 .

Так, с повышением объемной скорости от 15 000 до 30 000 л газа на 1 л катализатора и от 30 000 до 45 000 л газа на 1 л катализатора производительность повышается соответственно на 1,4 кг и 1,17 кг, а при объемной скорости в 90 000 л газа на 1 л катализатора прирост составляет только 0,46 кг (см. рис. 2). Поэтому при изучении влияния содержания аммиака в азото-водородной смеси, поступающей в колонку синтеза, мы ограничились применением объемных скоростей, не превышающих 45 000 л газа на 1 л катализатора.

Полученные экспериментальные данные подтверждают изложенную нами зависимость роста производительности колонны синтеза от содержания аммиака в циркуляционном газе. Как следует из приведенных в таблице и на рис. 3 данных, увеличение содержания аммиака в циркуляционной газовой смеси до 7% приводит во всех случаях к понижению производительности колонны синтеза.

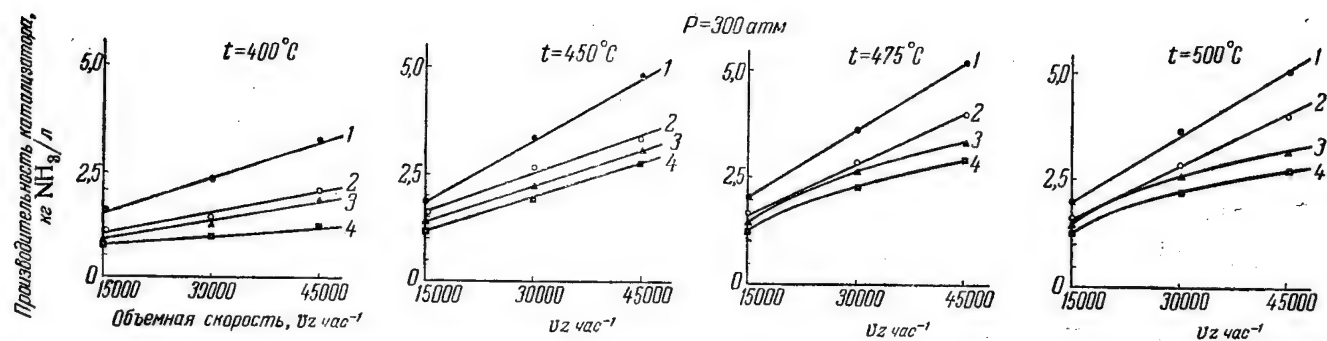


Рис. 3. Влияние начального содержания аммиака в циркуляционном газе на производительность колонны синтеза (опытные данные):

1—чистый газ; 2—газ с 3% NH_3 ; 3—газ с 5% NH_3 ; 4—газ с 7% NH_3 .

Влияние содержания аммиака в азото-водородной смеси, поступающей в колонну синтеза, на производительность катализатора в зависимости от объемной скорости

$P = 300 \text{ атм}$

Температура, °C	Содержание NH ₃ в азото-водо- родной смеси до колонны, %	Производительность, кг/л катализатора			Температура, °C	Содержание NH ₃ в азото-водо- родной смеси до колонны, %	Производительность, кг/л катализатора		
		Объемная скорость, л газа/л катализатора					Объемная скорость, л газа/л катализатора		
		15 000	30 000	45 000			15 000	30 000	45 000
400	0,0	1,55	2,24	3,26	475	0,0	2,00	3,64	5,23
	3,0	1,03	1,41	2,08		3,0	1,67	2,83	4,00
	5,0	0,99	1,24	1,87		5,0	1,51	2,63	3,40
	7,0	0,78	0,92	1,24		7,0	1,36	2,29	2,91
450	0,0	1,90	3,40	4,78	500	0,0	1,98	3,63	5,10
	3,0	1,59	2,69	3,78		3,0	1,56	2,84	4,00
	5,0	1,39	2,29	3,15		5,0	1,52	2,58	3,43
	7,0	1,22	2,03	2,77		7,0	1,32	2,24	2,74

Выводы

1. Производительность катализатора зависит от температуры конденсации аммиака в циркуляционной газовой смеси после колонны синтеза. Увеличение содержания аммиака в газе, поступающем на катализатор, снижает производительность колонны синтеза во всем интервале исследованных температур и объемных скоростей.

2. На кривой, выражающей зависимость производительности катализатора от объемной скорости газа и содержания аммиака в исходной смеси, имеется пологий максимум, который сдвигается в сторону меньших объемных скоростей с увеличением содержания аммиака в циркуляционном газе.

Литература

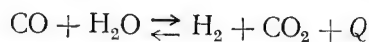
1. В. Д. Лившиц, И. П. Сидоров, Труды ГИАП, вып. I, Госхимиздат, 1953, стр. 77.

Н. В. ДОБРОВОЛЬСКАЯ, кандидат хим. наук Б. П. БРУНС

**КИНЕТИКА РЕАКЦИИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ
ОКСИ УГЛЕРОДА С ВОДЯНЫМ ПАРОМ
НА КОБАЛЬТОВОМ КАТАЛИЗАТОРЕ**

1. Введение

Одним из основных методов получения водорода в промышленности и, в частности, в промышленности синтетического аммиака является так называемый конверсионный метод, основанный на реакции восстановления водяного пара окисью углерода по уравнению



Эта реакция является обратимой экзотермической реакцией, которая протекает с заметной скоростью только в присутствии соответствующих катализаторов. Вопросам по изысканию катализаторов для этой реакции и выяснению условий, влияющих на их активность, посвящено большое количество работ.

В настоящее время в промышленности применяются катализаторы на основе окиси железа. Достаточно подробно и полно исследована реакция конверсии и с термодинамической стороны.

Рядом авторов были предложены уравнения для определения зависимости константы равновесия от температуры на основании термохимических и экспериментальных данных. Константы равновесия, полученные расчетом из термодинамических функций, вычисленных по спектроскопическим данным, подтверждены и уточнены экспериментальными данными.

Другой не менее важной стороной процесса является кинетика реакции, знание которой не только представляет теоретический интерес, но и является необходимым для правильного ведения процесса и рационального проектирования.

По исследованию кинетики взаимодействия окиси углерода с водяным паром опубликовано небольшое число работ, которые в основном относятся к изучению процесса на окисно-железном катализаторе^{1,2,3}.

Некоторые авторы, исследовавшие данную реакцию, выводили уравнение скорости не на основании непосредственных экспериментальных данных по кинетике, а из условий стехиометрии и равновесия^{4,5}.

Первая попытка экспериментально определить скорость реакции конверсии окиси углерода принадлежит В. А. Ройтеру и сотрудникам¹. Ими был исследован процесс конверсии полуводяного газа на калиево-угольном и окисно-железном катализаторах. На основании полученных экспериментальных данных был найден ряд кинетических зависимостей. Однако вывести общее уравнение скорости реакции авторам не удалось.

Наибольший интерес представляет исследование Н. Ё. Кульковой и М. И. Темкина², проведенное на окисно-железном катализаторе. Авторы предложили механизм реакции и вывели уравнение скорости процесса на основании современных представлений адсорбционной теории катализа.

Предложенный механизм реакции заключается в попеременном окислении и восстановлении поверхностного мономолекулярного слоя катализатора.

Полученные авторами экспериментальные данные, а также произведенные расчеты по заводским данным показали справедливость предложенного уравнения.

Перечисленные работы проводились на железных катализаторах. Последние применяются в настоящее время в промышленности и используются в интервале температур 400—500°. По условиям равновесия при такой температуре в газе после катализатора остается 2,5% непрореагировавшей окиси углерода (при $H_2O/CO = 1,5—2,5$).

При снижении температуры равновесие реакции (1) сдвигается вправо, количество непрореагировавшей окиси углерода уменьшается, что является выгодным для промышленного ведения процесса; однако железные катализаторы мало активны при низких температурах.

Для конверсии окиси углерода ГИАП разработал кобальтовый катализатор, активный при низких температурах. Изучение кинетики реакции взаимодействия окиси углерода с водяным паром на таком активном катализаторе, каким является кобальтовый катализатор, представляет определенный интерес.

2. Методика исследования

Как известно, кинетические измерения могут проводиться тремя методами—динамическим, статическим и циркуляционным.

В последнее время разработан так называемый проточно-циркуляционный метод, который сочетает в себе черты циркуляционного и динамического методов.

Основные преимущества статического метода перед динамическим заключаются в удобстве и чистоте проведения эксперимента. Кривую зависимости изменения концентрации (или другой, ей эквивалентной величины) от времени получают в течение одного опыта; представляется также возможность варьировать в сравнительно широких пределах исходные параметры без затраты значительных количеств реагирующих веществ и др.

Однако образование над катализатором при статическом методе так называемой газовой «подушки» из продуктов реакции может усложнить течение изучаемого процесса диффузионными явлениями или побочными реакциями с катализатором, что заставляет при выборе методики исследования кинетики сложных реакций относиться к этому методу с осторожностью.

Циркуляционный метод или статический метод с принудительной циркуляцией газа, сохраняя все преимущества статического метода, устраняет основной недостаток последнего.

Исследование изучаемого процесса было проведено циркуляционным методом.

О п и с а н и е у с т а н о в к и

Реакция взаимодействия окиси углерода с водяным паром, как видно из стехиометрического уравнения (1), протекает без изменения объема.

Для того чтобы следить за ходом реакции по изменению давления в системе, что является при выбранной нами методике исследования наиболее удобным и достаточно точным, необходимо либо непрерывно удалять из сферы реакции какой-нибудь из ее продуктов, либо поддерживать в системе постоянное давление паров воды. Тогда по мере течения реакции давление в системе будет возрастать пропорционально количеству прореагировавшего водяного пара. Для проведения кинетических опытов второй путь дает еще и дополнительные преимущества.

На рис. 1 показана схема установки, представляющей собой замкнутую цельностеклянную систему, выполненную из молибденового стекла.

Окись углерода, водород, углекислый газ и кислород хранились в колбах 1 емкостью 5 л каждая. Колбы находились в общем цикле установки и отключались от него соответствующим краном, имевшимся на каждой колбе.

Насыщение окиси углерода вторым компонентом реакции—водяным паром—происходило в сатураторе 2, который состоял из двух частей. Нижняя часть сатуратора представляла собой колбочку 2а емкостью 6 мл, куда через отросток 2б заливалось 4,0 мл бидистиллята. Верхняя часть сатуратора состояла из змеевика диаметром 70 мм и длиной 1000 мм, помещенного в водяной термостат. Температура термостата поддерживалась с помощью электрического подогревателя или водяного холодильника и регулировалась толуоловым терморегулятором с точностью до 0,1°. Во время проведения опыта витки змеевика были покрыты тонкой пленкой воды, избыток которой стекал по стенкам обратно в колбочку 2а. Включение сатуратора в общий циркуляционный цикл установки производился с помощью трех кранов. Эта конструкция сатуратора позволяла поддерживать в системе постоянное давление паров воды, соответствующее той упругости

водяного пара, которую он имел при температуре змеевика сатуратора.

Циркуляция газовой смеси в системе осуществлялась при помощи стеклянного поршневого электромагнитного насоса 3, предложенного Б. П. Брунсом, И. Г. Кацнельсоном и Д. Ю. Гамбургем⁶. Он состоял из цилиндра длиной 650 мм и диаметром 40 мм, в котором ходил поршень с минимальным зазором, и системы клапанов, с помощью которых газ циркулировал в определенном направлении.

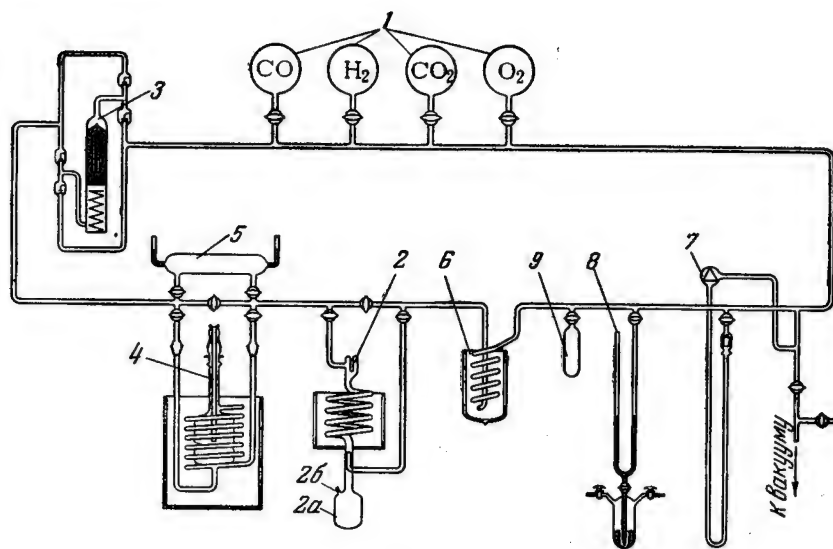


Рис. 1. Схема установки:

1—колбы; 2—сатуратор; 3—циркуляционный насос; 4—реакционная трубка; 5—трубка для сжигания; 6—змеевик; 7—манометр; 8—ртутный манометр; 9—калибровочная колба.

Пружина, необходимая для амортизации удара при ходе поршня вниз, сделанная из стальной рояльной проволоки диаметром 1 мм, была подвергнута лужению, чтобы избежать взаимодействия паров воды со сталью.

Производительность такого насоса, как было нами проверено, составляла около 600 л/час.

Взаимодействие окиси углерода и водяного пара происходило в реакционной трубке 4 на катализаторе, помещенном на стеклянной сетке (типа крупного фильтра Шотта), впаянной в нижнюю часть реакционной трубки. Необходимая температура контакта обеспечивалась электропечью (алюминиевый блок), в которой помещалась реакционная трубка. Температура алюминиевого блока регулировалась воздушным терморегулятором с точностью $\pm 0,5^\circ$. Температура на катализаторе замерялась термопарой медь—константан, впаянной в крышку реакционной трубки.

Газовая смесь предварительно подогревалась в змеевике реакционной трубки, затем поступала на катализатор. Реакционная трубка включалась в циркуляционный цикл при помощи трех кранов. Анализ газа проводили в трубке 5 диаметром 30 мм и длиной 100 мм. Посередине, вдоль трубки была впаяна платиновая нить диаметром 0,1 мм, на которую через ртутные контакты подавался электрический ток напряжением 4,5 в, нагревавший платиновую проволочку до красного каления.

Вымораживание продуктов сжигания производилось в змеевике 6, под который подставлялся сосуд Дьюара с жидким кислородом или с смесью твердой углекислоты и ацетона.

Давление в системе измерялось при помощи U-образного манометра 7, наполненного дибутилфталатом, имеющим незначительную упругость пара и удельный вес, близкий к единице. Оба колена манометра снабжены клапанами для устранения возможности попадания манометрической жидкости в систему.

Кроме дибутилфталатного манометра, установка имела ртутный манометр 8, необходимый при наполнении колб соответствующим газом и для восстановления катализатора.

Калибровка установки—определение объемов отдельных частей ее и коэффициентов перепада давления с одного объема на другой—производилась при помощи калибровочной колбы 9, объем которой был заранее измерен.

Объемы отдельных частей установки приведены в табл. 1.

Таблица 1

Объемы частей установки

Части установки	Объем, л	Части установки	Объем, л
Циркуляционная часть	1,03	Сатурационная часть	0,33
Реакционная трубка	0,34	Трубка для сжигания	0,081

Вакуум в системе достигался с помощью масляного вакуумного насоса и ртутного насоса Лэнгмюра, которые создавали в установке остаточное давление, равное 10^{-6} мм рт. ст.

Опыты проводились при давлении 10—30 мм рт. ст.

Получение газов

Оксись углерода получалась разложением муравьиной кислоты серной при нагревании в колбе. Газ из колбы проходил склянку Тищенко с раствором щелочи и далее через маностат и U-образную трубку, погруженную в сосуд Дьюара с жидким кислородом, поступал в соответствующую предварительно эвакуированную колбу. Чистота окиси углерода проверялась сжиганием определенного количества ее с кислородом в трубке для сжигания.

Водород употреблялся компримированный, в баллонах. Поступающий из баллона водород проходил U-образную трубку, погруженную в жидкий кислород, и через маностат поступал в соответствующую колбу установки. Незначительные количества кислорода, которые могут присутствовать в водороде, удалялись сжиганием на раскаленной платиновой нити в трубке для сжигания той порции водорода, которая поступала для опыта или для восстановления катализатора.

Кислород получался действием разбавленной серной кислоты на $KMnO_4$ в приборе, аналогичном прибору для получения окиси углерода. Газ из колбы проходил склянку Тищенко с раствором щелочи и далее через маностат и U-образную трубку поступал в колбу установки.

Двуокись углерода получалась разложением магнезита в тугоплавкой пробирке, нагреваемой пламенем газовой горелки. Полученный газ высушивался пропусканием через U-образную трубку, охлаждаемую смесью твердой углекислоты и ацетона, и далее, как обычно, поступал через маностат в установку. Чистота двуокиси углерода проверялась вымораживанием части ее в жидком кислороде.

Количество получаемого газа измерялось ртутным манометром; диффузионный манометр во время этой операции был отключен.

П р и г о т о в л е н и е к а т а л и з а т о р а

Как отмечалось выше, опыты проводились на осажденном кобальтовом катализаторе без добавок, который приготавливали следующим образом.

Азотнокислый кобальт растворяли в минимальном количестве воды, и осаждали 25%-ным раствором аммиака синюю основную соль кобальта, которую отфильтровывали на воронке Бюхнера и промывали многократно горячей водой до исчезновения реакции на ион NO_3^- . Промытый осадок, представлявший собой уже гидрат окиси кобальта, высушивали, таблетировали и измельчали.

Все опыты проводились на одной партии катализатора с зернами размером 1—1,5 мм.

П р о в е д е н и е э к с п е р и м е н т а

Восстановление катализатора. Необходимая навеска катализатора загружалась в реакционную трубку, установка откачивалась до высокого вакуума и далее включался обогрев печи. Когда температура на катализаторе достигала 400° , откачивали воздух из реакционной трубки в течение 15 мин., затем эта трубка отключалась и в циркуляционную часть и трубку для сжигания из соответствующей колбы дозировался водород (по ртутному манометру) в трехкратном количестве по сравнению со стехиометрией. Под змеевик подставлялся сосуд Дьюара с жидким кислородом и

включался циркуляционный насос. Водород в течение 10 мин. циркулировал над раскаленной платиновой проволокой, очищаясь таким образом от возможной примеси кислорода. Обычно количество кислорода, имевшееся в водороде, находилось за пределами чувствительности ртутного манометра, поэтому давление до и после сжигания практически оставалось одинаковым. Далее трубка для сжигания закрывалась, и открывалась реакционная трубка.

Восстановление катализатора, которое протекает по уравнению $\text{CoO} + \text{H}_2 = \text{Co} + \text{H}_2\text{O}$ и сопровождается уменьшением давления в системе, благодаря конденсации образующейся воды в змеевике заканчивалось в течение одной минуты. Водород продолжал циркулировать над катализатором еще 10 мин., причем давление, отмечаемое ртутным манометром, оставалось неизменным. Избыток водорода и образовавшаяся при восстановлении катализатора вода откачивались затем масляным насосом, давление в установке доводилось до 10^{-6} мм рт. ст. и восстановленный таким образом катализатор был готов для опыта.

Подготовка и проведение опыта. До опыта в установке создавался вакуум (10^{-6} мм рт. ст.), устанавливалась нужная температура в печи реакционной трубки и в термостате змеевика сатуратора. Между опытами вакуум в сатурационной части установки создавался трехкратным присоединением ее к циркуляционной части установки, в которой давление составляло 10^{-6} мм рт. ст. Если же в сатураторе было атмосферное давление, то откачка производилась масляным и ртутным насосами при предварительно замороженной колбочке сатуратора.

Перед началом опыта воздух из реакционной трубки с катализатором откачивали точно 15 мин., при температуре опыта, после чего реакционную трубку отключали от остальной части установки. Далее в циркуляционную часть из соответствующей колбы подавали нужное для опыта количество окиси углерода, фиксируемое дибутилфталатным манометром, включали циркуляционный насос и открывали краны сатурационной части. Окись углерода, циркулируя через сатуратор, насыщалась водяными парами в количестве, соответствующем упругости водяного пара при температуре, поддерживаемой в термостате; меняя температуру в термостате, мы имели возможность проводить опыты с различным давлением водяных паров. Выравнивание давления, после включения сатурации за счет изменения объема и насыщения, происходило обычно в течение 5—10 сек.

Окись углерода циркулировала через сатуратор 10 мин., после чего, считая режим установившимся, открывали краны реакционной трубки и одновременно включали секундомер.

Отмечая давление через определенные промежутки времени, следили за ходом реакции.

Неизменность показаний манометра в течение длительного времени, а также повышение общего давления на величину,

соответствующую начальному давлению окиси углерода, свидетельствовали о конце реакции. Затем сатурацию отключали, и в установке (если продукты реакции не анализировались) создавался высокий вакуум.

Анализ газа. Анализ газа, полученного после реакции и состоявшего из водорода, углекислоты и воды, производился следующим образом. Сначала определялось содержание воды в газе путем вымораживания ее в змеевике, охлаждаемом смесью твердой углекислоты и ацетона. Затем эту смесь заменяли жидким кислородом, который вымораживал углекислоту. Последняя определялась по разности давлений между этими двумя операциями, а остаток газа должен был содержать водород. Для более точного определения этого остатка вводился кислород, на платиновую проволоку трубки сжигания подавался электрический ток, и эта смесь циркулировала над накаливаемой платиновой проволокой, где происходило сжигание водорода в воду. Дальнейшее определение продуктов сжигания производилось таким же образом, как и до сжигания. Остаток газа после вымораживания жидким кислородом представлял избыток кислорода, который вводился для сжигания водорода.

Соответствующие расчеты показывали, содержал ли газ после реакции только водород, углекислоту и воду или в нем были другие компоненты, которые могут образоваться в результате побочных реакций.

Точность измерения давления по дибутилфталатному манометру мы оцениваем в ± 1 мм дибутилфталатного столба.

Так как влияние продолжительности откачки катализатора в высоком вакууме на его активность нами специально не исследовалось, то все опыты проводились со строгим соблюдением установленного стандарта проведения опыта.

3. Экспериментальная часть и обсуждение результатов

Для определения порядка реакции по отдельным компонентам нами были изучены зависимости скорости реакции от различных начальных давлений исходных веществ—окиси углерода и водяного пара, а также влияние продуктов реакции—водорода и двуокиси углерода—на скорость реакции.

Опыты проводили при температуре 220° и давлении водяных паров, равном 199 мм дибутилфталатного столба*, что соответствует температуре в сатураторе 18°C . В опытах с различным давлением паров H_2O температура в сатураторе варьировалась от 7 до 23° .

Влияние начального давления окиси углерода на скорость реакции показано на рис. 2.

Кривые 1, 2, 3 относятся соответственно к начальным давлениям окиси углерода 32, 48 и 71 мм ДБФ ст. Опыт с начальным

* Давление в мм дибутилфталатного столба обозначается: ДБФ ст.

давлением 71 мм ДБФ ст. (кривая 3) не доведен до конца вследствие его продолжительности.

Как видно из рис. 2, в начальный период реакции, соответствующий давлению окиси углерода, вошедшей в реакцию (около

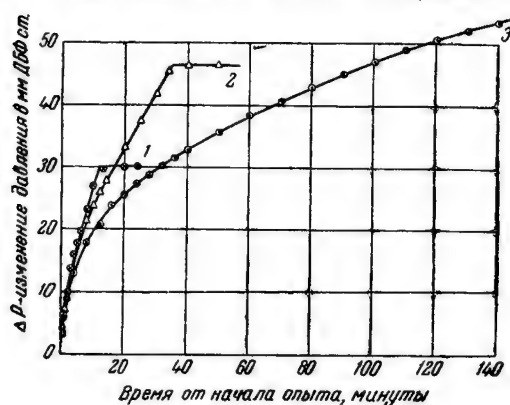


Рис. 2. Влияние начального давления окиси углерода на скорость реакции:

1—начальное давление окиси углерода 32 мм ДБФ ст.;
2—начальное давление окиси углерода 48 мм ДБФ ст.;
3—начальное давление окиси углерода 71 мм ДБФ ст.

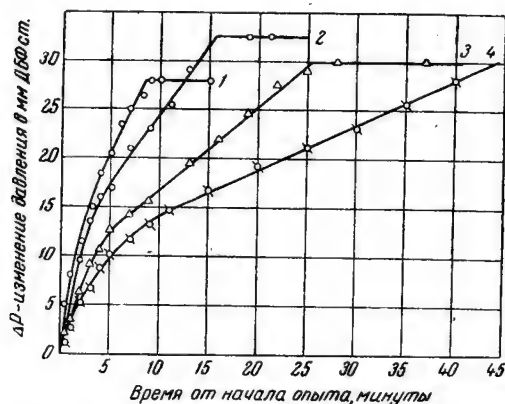


Рис. 3. Влияние давления водяных паров на скорость реакции:

1—давление водяных паров 287 мм ДБФ ст.; 2—давление водяных паров 199 мм ДБФ ст.; 3—давление водяных паров 145 мм ДБФ ст.; 4—давление водяных паров 97 мм ДБФ ст.

водяных паров 199 мм ДБФ ст.) вводили нужное количество водорода или двуокиси углерода и пропускали через катализатор.

Кривые 1, 2, 3, 4 (рис. 4) относятся к начальным давлениям водорода (0, 11, 31,5 и 100,5 мм ДБФ ст.). Как видно из рис. 4, ско-

15 мм ДБФ ст.), скорость реакции не зависит от начального давления окиси углерода—кривые трех различных начальных концентраций окиси углерода совпадают. В конечный период реакции скорость последней с увеличением начального давления окиси углерода уменьшается, т. е. имеет место торможение реакции окисью углерода.

Влияние давления водяных паров на скорость реакции показано на рис. 3. Кривые 1, 2, 3, 4 относятся к опытам с давлением водяных паров 287, 199, 145 и 97 мм ДБФ ст., что соответствовало температуре в сатураторе 23, 18, 13 и 7°.

Как видно из рис. 3, при увеличении давления водяных паров скорость реакции возрастает.

Для изучения влияния продуктов реакции на скорость конверсии в исходную стандартную смесь компонентов реакции (давление окиси углерода 32 мм ДБФ ст., давление во-

рость реакции сильно тормозится водородом. Так, для того чтобы в исходной смеси прореагировало количество окиси углерода, соответствующее давлению 10 мм ДБФ ст., необходимо 2,5 мин.; для исходной же смеси с водородом, давление которого составляло 11 мм ДБФ ст., — 5 мин., а для смеси с давлением водорода 100,5 мм ДБФ ст. потребовалось 80 мин. Таким образом, при увеличении начального давления в 9 раз время, необходимое для того, чтобы прореагировало 10 мм окиси углерода, увеличивается в 16 раз.

Влияние различных давлений двуокиси углерода в исходной смеси на скорость реакции показано на рис. 5. Опыты проводились с содержанием двуокиси углерода, соответствующем давлению 323 и 97,5 мм ДБФ ст. На графике для сравнения приведена кривая для смеси, не содержащей дву-

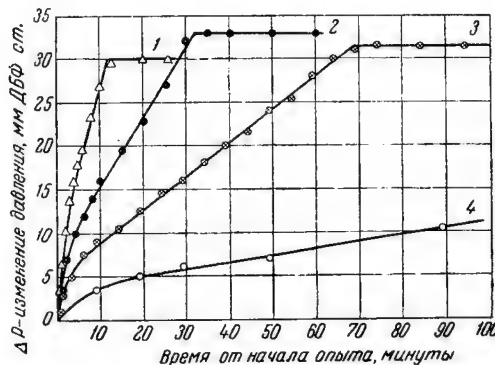


Рис. 4. Влияние начального давления водорода на скорость реакции:

1—начальное давление водорода 0; 2—начальное давление водорода 11 мм ДБФ ст.; 3—начальное давление водорода 31,5 мм ДБФ ст.; 4—начальное давление водорода 100,5 мм ДБФ ст.

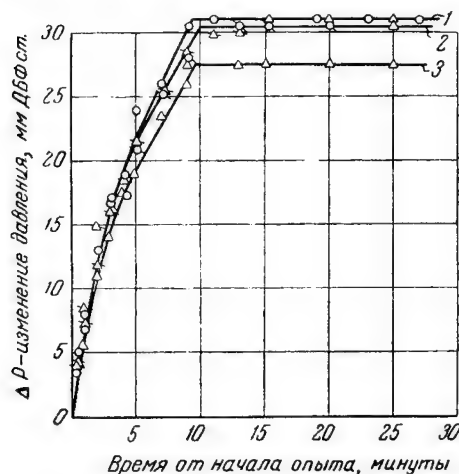


Рис. 5. Влияние давления двуокиси углерода на скорость реакции:

1—начальное давление двуокиси углерода 0; 2—начальное давление двуокиси углерода 323 мм ДБФ ст.; 3—начальное давление двуокиси углерода 97,5 мм ДБФ ст.

окиси углерода. Как видно из рис. 5, практически можно считать, что двуокись углерода не влияет на скорость реакции. Незначительное отклонение показал опыт с начальным давлением двуокиси углерода в 97,5 мм ДБФ ст., однако это отклонение очень незначительно выходит за предел ошибки опыта.

Для всех опытов, которые мы проводили, изменение давления для конца реакции, как правило, соответствовало исходному давлению окиси углерода и отличалось в среднем на 1—3 мм ДБФ ст., что

находится в пределах ошибки опыта. Это обстоятельство указывало на то, что взаимодействие окиси углерода с водяным паром протекало в основном до образования водорода и двуокиси углерода и не сопровождалось побочными реакциями. Но в большинстве опытов конечное давление было меньше начального на 1—3 мм ДБФ ст.

Одной из наиболее вероятной побочной реакцией, которая может протекать на кобальтовом катализаторе при определенных условиях, является реакция образования метана, сопровождающаяся уменьшением объема.

Мы провели несколько опытов с полным анализом продуктов реакции, чтобы определить содержание в них метана.

Двуокись углерода и водяные пары определяли фракционным вымораживанием, а водород и метан сжигали с кислородом на накаливаемой платиновой нити и образовавшуюся воду и двуокись углерода также определяли вымораживанием.

Результаты анализов приведены в табл. 2 для опытов с начальным давлением СО 41 мм ДБФ ст.

Таблица 2*

Анализ продуктов реакции после сжигания

№ опыта	Начальный объем СО, см ³	Состав газа после реакции, см ³		Введено О ₂ , см ³	Состав газа после сжигания, см ³		
		СО ₂	Н ₂		СО ₂	Н ₂ О	О ₂
4	5,1	3,2	3,1	6,5	3,6	4,0	5,9
5	5,0	3,2	3,1	6,7	3,1	4,3	5,8

* Объемы даются в пересчете на циркуляционную часть установки.

Как видно из табл. 2, в результате реакции образуется главным образом водород и двуокись углерода, так как количество СО₂ после сжигания остается неизменным (опыт № 5); но, видимо, незначительное количество метана все же образуется, о чем свидетельствует увеличение содержания водяных паров и двуокиси углерода после сжигания (опыт № 4).

Остался неясным вопрос, почему не сходится баланс по кислороду; последнего в опыте № 4 израсходовано примерно столько, сколько нужно для сжигания 0,4 см³ метана, в то время как кислород потребляется и на сжигание водорода, образовавшегося в результате реакции.

Для того чтобы убедиться в том, что проводимая нами реакция находится в условиях, далеких от равновесия, мы рассчитали равновесное давление СО в начале и конце реакции для всех опытов. Расчеты показали, что равновесное давление окиси углерода отличается от опытного на несколько порядков, т. е. условия проведения кинетических опытов выбраны правильно.

Анализ всех полученных нами кинетических кривых (рис. 2, 3, 4, 5) показывает, что зависимость давления компонентов от времени имеет сложный характер.

Процесс взаимодействия окиси углерода с водяным паром протекает в две стадии, характеризующиеся двумя различными участками кинетических кривых. Первая стадия—начало реакции—характеризуется быстрым ростом давления в единицу времени и переменной скоростью, второй стадии соответствует более медленное, по сравнению с первой, течение реакции и линейная зависимость изменения давления от времени (прямой участок кинетической кривой).

Вторую стадию процесса мы будем условно называть стационарным состоянием.

Порядок реакции по компонентам, выведенный для первого участка кривой, менялся для стационарного состояния. Поэтому все кинетические зависимости мы выводим отдельно для двух стадий процесса (в основном для стационарного состояния).

П е р в а я с т а д и я р е а к ц и и. На основании экспериментальных данных, представленных на рис. 2, 3, 4, 5, нами был рассчитан порядок реакции по компонентам и продуктам реакции для первой стадии.

По окиси углерода реакция конверсии имеет нулевой порядок, по воде—первый порядок; водород тормозит реакцию по первому порядку, а двуокись углерода не влияет на скорость реакции.

В табл. 3 представлен рассчитанный порядок реакции по водороду.

Таблица 3

Порядок реакции по водороду

$\frac{P_{0H_2}''}{P_{0H_2}}$	За 2-ю мин.	За 3-ю мин.	За 4-ю мин.	За 5-ю мин.	За 6-ю мин.	За 7-ю мин.	За 8-ю мин.	За 10-ю мин.
$\frac{100,5}{31,5}$	1,17	1,16	1,09	1,09	1,04	0,99	1,07	0,94
$\frac{31,5}{11}$	1,02	0,97	0,89	0,91	1,04	1,03	1,15	1,27

Порядок реакции вычисляли по формуле

$$n = \frac{\lg \frac{v_1}{v_2}}{\lg \frac{P_2}{P_1}}$$

где n —порядок реакции;

v_1 —скорость реакции (изменение давления за единицу времени) в момент времени «1»;

v_2 —скорость реакции в момент времени «2»;
 P_1 —общее давление компонента, по которому рассчитывается порядок реакции в момент времени «1»;
 P_2 —то же, что P_1 , но в момент времени «2».
 Уравнение скорости реакции, выведенное на основании порядков реакции, выражается

$$v = K \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}} \quad (1)$$

где K —константа скорости реакции;
 P_{H_2O} и P_{H_2} —соответственно парциальные давления водяных паров и водорода.

Рассчитанная из этого уравнения константа скорости $K = \frac{\Delta P}{\Delta t} \cdot P_{H_2}$ представлена в табл. 4.

Таблица 4

Константы скорости реакции при различных начальных давлениях компонентов

Начальные давления, мм ДБФ ст.			Константа скорости K	
СО	H ₂	H ₂ O	за 3-ю мин.	за 4-ю мин.
32	0	199	0,19	0,16
48	0	199	0,15	0,16
71	0	199	0,12	0,12
32	11	199	0,18	0,14
32	31,5	199	0,20	0,17
32	100,5	199	0,20	0,20
32	0	287	0,16	0,16
32	0	145	0,14	0,14
32	0	97	0,12	0,12

Как видно из табл. 4, константа скорости сохраняет удовлетворительное постоянство. Несколько отклонений, выходящих за предел удовлетворительного совпадения константы, можно объяснить тем, что не все опыты проводились на одной навеске катализатора; создать же абсолютно одинаковые условия восстановления катализатора трудно, и поэтому разные навески могут несколько отличаться по активности.

Таким образом, для нестационарного состояния можно считать уравнение (1) в основном правильным.

Вторая стадия реакции—стационарное состояние. Стационарное состояние на всех полученных нами кинетических кривых характеризуется постоянной скоростью. Этот факт на первый взгляд кажется непонятным, так как

увеличение количества водорода тормозит скорость реакции, а количество водорода по ходу реакции непрерывно увеличивается, и казалось бы скорость не может оставаться постоянной.

Однако постоянная скорость реакции получается в результате компенсирующего влияния окиси углерода и водорода. В стационарном состоянии увеличение количества окиси углерода тормозит реакцию. По мере течения реакции количество окиси углерода уменьшается, что ведет к повышению скорости реакции, а количество водорода увеличивается, что вызывает снижение скорости. Таким образом, происходит, повидимому, выравнивание скоростей и результирующая оказывается постоянной.

Нами было найдено, что выражение $(P_{H_2} + P_{CO})^2$ в зависимости от изменения давления или времени для всех опытов оставалось постоянным. Тогда уравнение скорости реакции для стационарного состояния имеет вид:

$$v = K \frac{P_{H_2O}}{(P_{CO} + P_{H_2})^2} \quad (2)$$

Рассчитанные по уравнению (2) значения константы скорости, представленные в табл. 5, сохраняют удовлетворительное постоянство.

Таблица 5

Значения константы скорости

Начальные давления, мм ДБФ ст.			$K = \frac{\frac{\Delta P}{\Delta t} (P_{CO} + P_{H_2})^2}{P_{H_2O}}$	Начальные давления, мм ДБФ ст.			$K = \frac{\frac{\Delta P}{\Delta t} (P_{CO} + P_{H_2})^2}{P_{H_2O}}$
CO	H ₂ O	H ₂		CO	H ₂ O	H ₂	
71	199	0	4,23	34,0	199	11,0	8,32
48	199	0	10,15	31,5	287	0	7,45
32	199	0	9,50	33	199	0	7,85
33,5	199	100,5	7,15	33	144,5	0	6,72
33,5	199	31,5	8,32	32,5	97,0	0	5,05

Константа скорости, рассчитанная для опыта с начальным давлением окиси углерода 71 мм ДБФ ст., в два раза меньше среднего значения константы скорости для стационарного состояния. Это объясняется тем, что из-за продолжительности опыта не было достигнуто стационарное состояние, которое графически характеризуется прямой линией.

Для того чтобы убедиться в том, что стационарное состояние является функцией состава газа, мы провели следующие опыты.

Определили скорость реакции в стационарном состоянии для опыта с начальными давлениями: окиси углерода 41,5 мм ДБФ ст., водорода 9 мм ДБФ ст. и водяных паров 199 мм ДБФ ст. Скорость оказалась равной 0,616 мм/сек. Далее провели два параллельных

опыта с начальным составом газа, отвечающим какой-либо точке стационарного состояния, например:

- 1) $P_{H_2} = 29$ мм ДБФ ст.; $P_{CO} = 20$ мм ДБФ ст.;
 $P_{H_2O} = 199$ мм ДБФ ст.
- 2) $P_{H_2} = 30$ мм ДБФ ст.; $P_{CO} = 19$ мм ДБФ ст.;
 $P_{H_2O} = 199$ мм ДБФ ст.

Для обоих опытов получили значение скорости, равное 0,625 мм/сек, что близко подходит к значению 0,616. Это дает основание считать, что второй участок кинетических кривых отвечает стационарному состоянию.

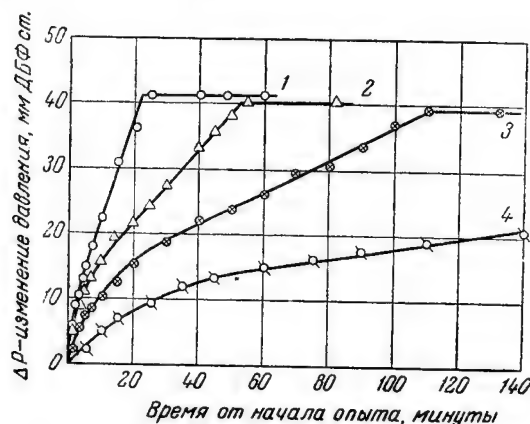


Рис. 6. Влияние температуры на скорость реакции:

1—температура реакции 230°C; 2—температура реакции 210°C;
3—температура реакции 200°C; 4—температура реакции 190°C.

Температурная зависимость

Мы определили зависимость скорости реакции от температуры. Все опыты проводились с одной навеской катализатора и начальным составом газа: $P_{CO}=40$ мм ДБФ ст., $P_{H_2}=9$ мм ДБФ ст., $P_{H_2O}=199$ мм ДБФ ст. для температур: 230°—1-я кривая, 210°—2-я кривая, 200°—3-я кривая и 190°—4-я кривая. Влияние температуры на скорость реакции представлено на рис. 6, из которого видно, что температурный коэффициент реакции довольно велик.

Нами рассчитаны константы скорости для разных температур по уравнению (2) для стационарного состояния.

Зависимость константы скорости, рассчитанной по предложенному нами уравнению (2), от температуры довольно хорошо соответствует уравнению Аррениуса (рис. 7).

Вычисленная по уравнению Аррениуса кажущаяся энергия активации равна 39 200 кал/моль.

Изучение кинетики реакции взаимодействия окиси углерода с водяным паром на кобальтовом катализаторе проводилось впервые и поэтому, естественно, остался ряд невыясненных вопросов, которые должны быть решены в последующих исследованиях.

Выводы

1. Изучена скорость реакции взаимодействия окиси углерода с водяным паром на кобальтовом катализаторе в статической установке с циркуляцией газа при давлении 10—30 мм рт. ст.

2. Показано, что процесс взаимодействия окиси углерода с водяным паром протекает в две стадии, характеризующиеся двумя различными участками кинетических кривых. Первая стадия отвечает началу реакции и имеет переменную скорость, а вторая стадия отвечает стационарному состоянию и характеризуется постоянной скоростью.

3. Предложены уравнения скорости реакции для первой стадии и для стационарного состояния.

4. Вычислена по уравнению Аррениуса кажущаяся энергия активации для стационарного состояния, равная 39 200 кал/моль.

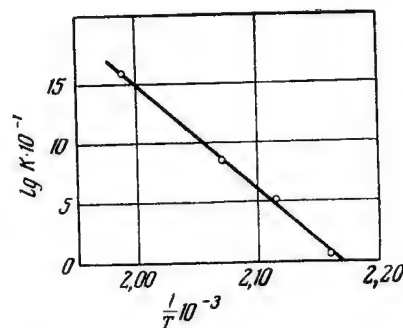


Рис. 7. Зависимость константы скорости реакции от температуры.

Литература

1. В. А. Ройтер, С. С. Гаухман, Н. П. Писаржевская, Т. М. Гвалия, ЖПХ, 18, 439 (1945).
2. Н. Б. Кулькова, М. И. Темкин, ЖФХ, 23, 695 (1949).
3. Shinjiro, Kodamo, Kenichi, Fukui, Takeshi, Tame, Masumi, Kinoshita, Schokubai, № 8, 50 (1952); Цитировано по С. А., 47, 11920 (1953).
4. F. G. Laupichler, Ind. Eng. Chem., 30, 578 (1938).
5. C. Radovani, A. Lotteri, J. Soc. Chem. Ind., 56, 391 (1937).
6. И. Г. Кацнельсон, Б. П. Бруне, Д. Ю. Гамбург, Зав. лаб., 12, № 3, 379 (1946).

Кандидаты техн. наук В. Д. ЛИВШИЦ, И. П. СИДОРОВ

ВЛИЯНИЕ ПАРОВ СМАЗОЧНОГО МАСЛА НА АКТИВНОСТЬ АММИАЧНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

В первой работе¹ по изучению влияния смазочного масла, уносимого газовым потоком в колонны синтеза, было показано отравляющее действие масла на железные аммиачные катализаторы. Это отрицательное влияние авторы объясняли только действием механически уносимого масла в виде брызг и тумана, считая упругость паров, а тем более растворимость его в сжатых газах при температуре компрессии ничтожно малыми.

Но после опубликования данных по растворимости смазочных масел в сжатых газах² стало очевидным, что отравляющее действие оказывают не только случайные количества механически уносимых брызг и тумана, но и вполне определенное содержание смазочного масла, растворенного в сжатой азото-водородной смеси.

Для определения содержания смазочного масла в сжатой азото-водородной смеси при температурах компрессии и для изучения влияния его на активность аммиачного катализатора была создана установка, состоящая из 1) аппаратуры для насыщения сжатого газа смазочным маслом и 2) аппаратуры для изучения активности аммиачного катализатора как на чистой азото-водородной смеси, так и на газовой смеси, содержащей определенные количества смазочного масла.

Исследование было проведено со смазочным маслом марки МК на дважды промотированном железном катализаторе с зернением 2,5—3,0 мм в интервале температур 400—450—475—500°, объемных скоростей 15 000, 30 000, 45 000 л газа на 1 л катализатора, при давлении 300 атм и температуре насыщения 18, 30 и 50°. В этой работе также (как при изучении влияния кислородсодержащих ядов) был принят динамический метод³, позволяющий проводить изучение влияния определенных концентраций смазочного масла в течение всего опыта.

Описание установки

Чистая азото-водородная смесь получалась по известным в литературе способам. Определение активности изучаемого образца катализатора проводили в колонке синтеза, представляющей со-

бой аппарат высокого давления, изготовленный из стали ЭЯ1-Т (рис. 1).

Вход и выход газа осуществляется сверху через отверстия в кольце, находящемся на верхней части корпуса колонки и вытаскиваемом из одной с ним болванки. Колонка имела два канала для чехлов термопар. В первом канале чехол имел винтовую нарезку для удлинения пути газа, а во втором — чехол не имел нарезки и был значительно короче, так как объем канала между дном колонки и концом чехла служил катализаторной трубкой и был заполнен катализатором, перемешанным в соотношении 1 : 4 с кварцем такого же зернения. Азото-водородная смесь поступала в первый канал, проходила по винтовой нарезке чехла, нагревалась до заданной температуры и по узкому соединительному каналу поступала снизу на катализатор. Пройдя слой катализатора, азото-водородная смесь с образовавшимся аммиаком по зазору между чехлом для термопары и стенкой канала выходила из колонки синтеза. Конец чехла находился на расстоянии в 1 мм от слоя катализатора. Нагрев колонки осуществлялся при помощи внешнего электроподогрева, а измерение температуры как на входе, так и на выходе из колонки проводилось хромель-алюмелевыми термопарами.

Анализ на содержание аммиака производился обычным методом. Скорость газового потока определялась по реометру.

Установка для насыщения сжатого газа смазочным маслом (рис. 2) состояла из шести аппаратов высокого давления: одного перегревателя 2, двух насытителей 3, двух брызгоуловителей 5 и одного конденсатора 7. Все аппараты, за исключением конденсатора, были помещены в водяной термостат, разделенный на две секции перегородкой, имеющей воздушную прослойку. В одной из них — основной, где поддерживалась температура опыта, были помещены два насытителя и два брызгоуловителя, соединенные между собой последовательно. В секции, используемой для перегрева, ставили один насытитель.

Температура в этой секции была на 15—20° выше, чем в основной.

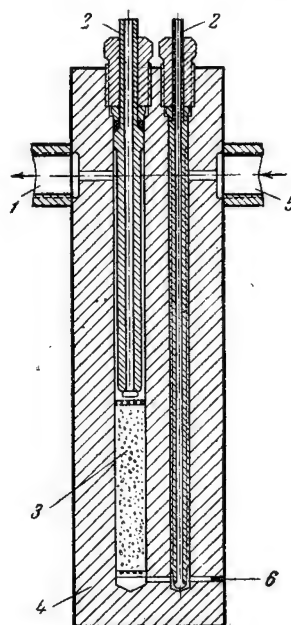


Рис. 1. Колонна синтеза:

1—выход газа из колонны синтеза; 2—чехол для термопары; 3—катализаторная зола; 4—корпус колонны; 5—вход газа в колонну синтеза; 6—соединительный канал.

Конденсатор 7 находился в криостате 9, охлаждаемом холодильной смесью жидкого ацетона с твердой углекислотой.

Насытителы были заполнены на $\frac{1}{3}$ объема смазочным маслом марки МК. Газовая смесь поступала через нижнее отверстие в капилляр стеклянной трубки, проходила через слой масла и, увлекая его за собой по змеевику, по трубке выходила из насытителя через верхнее отверстие.

Брызгоуловители были такой же конструкции, но стеклянные трубки в них не имели дна и были заполнены в первом брызгоуловителе стеклянной, а во втором гигроскопической ватой.

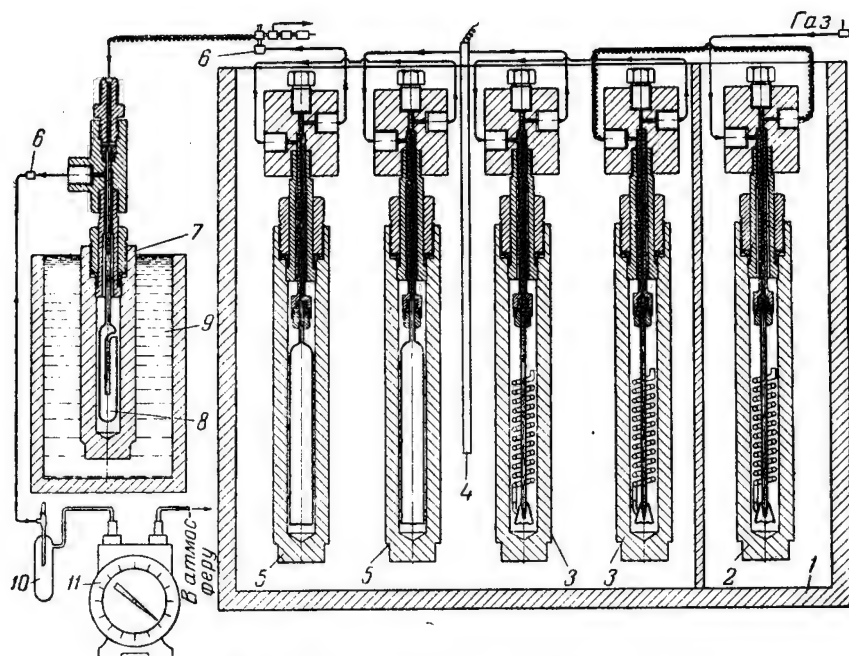


Рис. 2. Установка по насыщению сжатого газа маслом:

1—термостат; 2—перегреватель; 3—насытитель; 4—электроподогреватель; 5—брызгоуловитель; 6—вентиль Гофера; 7—конденсатор; 8—конденсационная трубка; 9—криостат; 10—аппарат Рейха; 11—газовые часы.

Из последнего брызгоуловителя газовая смесь поступала по обогреваемым трубкам либо в колонку синтеза, либо в конденсатор. Подогрев термостата, измерение и регулирование температуры, а также перемешивание производилось обычными методами. Давление измерялось пружинным манометром, объем газа, пропущенный через конденсатор,—газовыми часами 11, а количество смазочного масла в пропущенном газе—взвешиванием высушенной при 100° конденсационной трубки 8.

Проведение экспериментов и их обсуждение

Установка перед проведением опыта промывалась азото-водородной смесью в течение 4—5 час., причем за это время пропускался объем газа, превышающий в три-четыре раза объем установки.

После окончания промывки определялось количество растворенного масла в сжатом газе. Такие определения были проведены при температуре термостата 18, 30 и 50° в основной секции и 20, 50 и 80° в перегревательной при давлении 300 атм и температуре криостата минус 75—80°. Результаты калибровки приведены в табл. 1.

Таблица 1

Растворимость смазочного масла марки МК
в азото-водородной смеси, сжатой до 300 атм

Температура секций термостата, °С		Температура криостата, °С	Содержание смазочного масла, г/нм ³
основной	перегревательной		
18	20	—77	0,0013
30	50	—80	0,0058
50	80	—77	0,014

После проведения калибровки азото-водородная смесь путем переключения соответствующих вентилей поступала, минуя конденсатор, в колонку синтеза на катализатор, предварительно восстановленный и испытанный на чистой азото-водородной смеси.

Таблица 2

Влияние растворенного в сжатой азото-водородной смеси смазочного масла на активность катализатора
($P = 300$ атм)

Концентрация смазочного масла, г/нм ³	Объемная скорость, л газа на 1 л катализатора	Относительный % NH ₃			
		Температура испытания, °С			
		400	450	475	500
0,0013	5000	49,6	92,7	94,7	97,7
0,0058	5000	35,3	83,0	92,0	96,6
0,014	5000	33,6	76,3	91,2	96,0
0,0013	15 000	62,1	74,9	92,0	94,3
0,0058	15 000	41,0	77,9	87,0	90,9
0,014	15 000	37,3	63,0	85,4	89,0
0,0013	30 000	63,0	72,6	84,4	93,7
0,0058	30 000	56,0	70,6	82,0	88,1
0,014	30 000	53,5	62,8	82,0	85,4

В табл. 2 и на рис. 3—6 приведены результаты, полученные при работе с азото-водородной смесью, содержащей разные концентрации растворенного в ней смазочного масла. Эти результаты

приведены в относительных процентах к активности катализатора, определенной на чистой азото-водородной смеси и принятой за 100%.

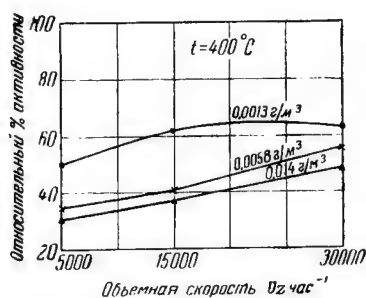


Рис. 3. Влияние смазочного масла на активность катализатора при 300 атм и температурах 400, 450, 475 и 500°.

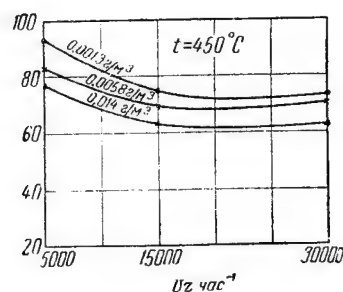


Рис. 4. Влияние смазочного масла на активность катализатора при 300 атм и температурах 450, 475 и 500°.

Как следует из приведенных в табл. 2 данных, даже минимальная концентрация паров масла в сжатой азото-водородной смеси ($0,0013 \text{ г/м}^3$) значительно снижает активность катализатора. В заводских условиях эти потери должны быть еще более существенными, так как на катализатор попадает не только смазочное масло, растворенное в сжатом газе, но и механически уносимая из компрессоров смазка.

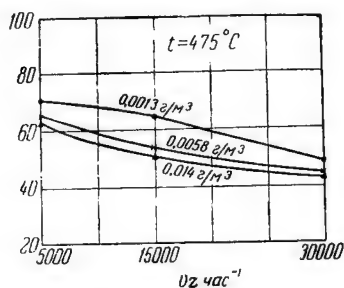


Рис. 5. Влияние смазочного масла на активность катализатора при 300 атм и температурах 475 и 500°.

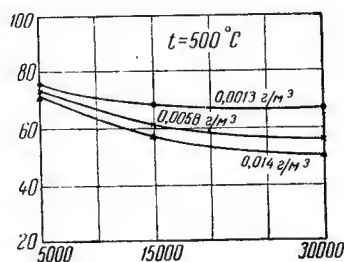


Рис. 6. Влияние смазочного масла на активность катализатора при 300 атм и температуре 500°.

При всех концентрациях паров масла наибольшее снижение активности наблюдается при 400°. С повышением температуры контактирования до 500° уменьшается чувствительность катализатора к действию масла, увеличение при этом объемной скорости, как правило, ведет к возрастанию потерь активности катализатора.

Выводы

1. Установлено, что отравление катализатора синтеза аммиака производит не только механически уносимое сжатым газом смазочное масло (брызги и туман), но и пары масла, растворенные в сжатом газе.
2. При повышении концентрации паров масла в сжатом газе растет потеря активности катализатора.
3. Чем выше температура контактирования, тем меньше чувствительность катализатора к отравляющему действию паров масла; с понижением температуры контактирования отравление катализатора парами масла растет, достигая в исследованном интервале 400—500° максимальной величины при температуре 400°.
4. С увеличением объемных скоростей, особенно при высоких температурах, потеря активности катализатора возрастает.

Литература

1. В. П. Камзолкин, В. Д. Лившиц, ЖХП, 14, № 17—18, 1225 (1937).
 2. Д. Ю. Гамбург, Нефтяное хозяйство, № 46 (1947).
 3. В. П. Камзолкин, В. Д. Лившиц, ЖХП, 14, № 4, 214 (1937).
-

III. ПОЛУЧЕНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ГАЗА

Кандидаты хим. наук М. А. ШПОЛЯНСКИЙ, А. Г. ЛЕЙБУШ

ПОЛУЧЕНИЕ ВОДОРОДА И СМЕСЕЙ ЕГО С АЗОТОМ И ОКИСЬЮ УГЛЕРОДА КАТАЛИТИЧЕСКИМ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕМ АЛИФАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ С ВОДЯНЫМ ПАРОМ

I. ВВЕДЕНИЕ. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

Одним из основных методов получения водорода, а также смесей его с азотом или окисью углерода для синтеза аммиака, метанола, искусственного жидкого топлива и ряда других производств является каталитическая конверсия углеводородных газов с водяным паром.

В качестве сырья для этого процесса могут быть использованы природные углеводородные газы и газы, получающиеся при промышленной переработке жидкого и твердого топлива (крекинге, пиролизе и гидрировании нефти, коксовании, полукоксовании и гидрировании углей и т. д.). В состав этих газов, помимо метана, входят его гомологи и олефины.

Большие запасы и широкое распространение газов, содержащих гомологи метана и олефины, делают их весьма важным и удобным видом сырья для получения водорода. Для комплексного использования указанных газов целесообразно путем ректификации, сорбции и других методов предварительно выделить из них большую часть олефинов и высших гомологов метана, являющихся ценным сырьем для ряда химических процессов, и подвергать конверсии с водяным паром лишь остальную часть газов, обогащенную метаном.

Однако в ряде случаев, например при малом содержании примеси высших углеводородов, небольшой производительности конверсионной установки, отсутствии спроса на выделяемые углеводороды, такое предварительное разделение углеводородных газов не является выгодным.

Состав углеводородных газов, предложенных для переработки методом конверсии с водяным паром в трубчатых печах, указан в табл. 1.

Таблица 1

Состав углеводородных газов, предложенных для конверсии с водяным паром в трубчатых печах

Газ	Содержание, % объемн.											
	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ H ₁₀	C ₅ и выше	C ₂ H ₄	C ₃ H ₆	C ₄ H ₈	CO ₂	CO	H ₂	N ₂
Природный	94,0	1,5	0,4	0,2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,4	0,0	0,0	3,5
«Попутный»	91,1	2,2	1,5	0,8	0,8	0,0	0,0	0,0	—	0,0	0,0	—
Отбензиненный «попутный»	65,0	14,5	7,8	0,2	—	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	12,5
То же	54,4	21,6	10,5	0,2	—	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	13,3
Гидроформинга нефти	25,7	23,4	20,4	0,4	—	—	—	—	0,0	0,0	29,9	—
Гидрирования нефти	24,8	17,1	5,5	0,4	0,1	0,0	0,0	0,0	—	2,4	49,8	0,5
Гидрирования угля	76,7	5,0	14,9	0,2	—	0,0	0,0	0,0	—	1,6	—	1,6
Термического крекинга и реформинга нефти	57,2	21,8	6,7	—	—	3,4	3,5	—	—	—	7,4	3,5
Метано-этановая фракция крекинг-газа	57,0	22,8	6,4	—	—	3,8	3,2	—	—	—	6,8	—
Метано-водородная фракция крекинг-газа	59,4	—	0,0	0,2	0,1	1,0	—	—	—	—	36,4	2,8
То же	64,6	—	—	—	—	1,4	—	—	—	—	33,5	0,5
Каталитического крекинга нефти	40,4	8,4	0,3	—	—	5,1	1,4	—	—	—	44,4	3,5
Переработки нефти	57,7	16,3	4,0	0,4	—	3,6	1,8	—	—	—	16,2	—
Переработки сланцев	19,0	1,5	0,7	0,2	—	5,1	0,8	0,4	14,4	10,2	37,0	9,7
От дегидрирования <i>n</i> -бутана	9,8	1,5	3,3	1,7	0,2	3,4	5,7	0,4	8,5	—	64,9	—
То же	10,3	1,1	3,3	0,1	0,2	2,4	4,0	0,3	6,3	—	72,0	—

Реакции взаимодействия метана с водяным паром



и обратные реакции взаимодействия окислов углерода и водорода с образованием метана в настоящее время хорошо изучены как в Советском Союзе, так и за рубежом.

Термодинамические условия реакций (1) и (1a) были рассмотрены В. А. Каржавиным¹, А. Г. Лейбуш² и зарубежными исследователями. Для этих реакций были рассчитаны изменение свободной энергии и константы равновесия^{1,3}. В некоторых работах константы равновесия были определены и экспериментально. В табл. 2 приведены изменения свободной энергии и константы равновесия для реакции (1)². Эти данные лишь незначительно отличаются от величин, вычисленных на основе новейших спектроскопических данных³.

В табл. 2 приведен также состав равновесной газовой смеси, получающейся при конверсии метана в интервале 400—900°, рассчитанный с учетом реакций (1).

Большое количество экспериментальных исследований и патентов посвящено подбору состава катализаторов и оптимальных условий конверсии метана с водяным паром. В Государственном институте азотной промышленности этот процесс всесторонне изучали в лабораторном и полужаводском масштабах⁴⁻⁸ с использованием в качестве сырья различных природных и промышленных газов, содержащих метан. Никелевые катализаторы, активированные добавками окислов алюминия, хрома и магния, оказались наиболее активными и устойчивыми при проведении этого процесса.

В соответствии с термодинамическими расчетами (см. табл. 2) при добавке к одному объему метана двух объемов водяного пара достигается практически полная конверсия метана при 800°, и предотвращается выделение углерода. Увеличение содержания водяного пара в исходной смеси позволяет достигнуть практически полной конверсии метана при более низкой температуре.

Были исследованы влияние сернистых соединений на активность никелевых катализаторов^{10,11}, условия окисления катализаторов водяным паром и кислородом¹², условия зауглероживания⁹, а также разработаны способы регенерации дезактивированных катализаторов. Б. П. Корниловым и А. Г. Лейбуш¹¹ было показано, что при 600° отравление активного никеля сернистыми соединениями имеет необратимый характер и для регенерации активности никеля необходима обработка отравленного катализатора специальными методами (водородом, водяным паром). При 800° отравление никелевого катализатора сернистыми соединениями обратимо, и активность почти полностью восстанавливается при

Таблица 2

Изменение свободной энергии, константы равновесия для реакции (1), а также состав газовой смеси, получающейся при взаимодействии метана с водяным паром
(Общее давление 1 атм)

Температура, °C	$\Delta F^0_{(1)}$, кал	$K_{(1)}$, атм ²	Конечная паро-газовая смесь, % объемн.					Сухая газовая смесь, % объемн.			
			CO ₂	CO	H ₂	CH ₄	H ₂ O	CO ₂	CO	H ₂	CH ₄

Исходная паро-газовая смесь: 1 объем CH₄ + 2 объема H₂O

400	+ 10 900	28 · 10 ⁻⁵	6,32	0,17	25,68	22,55	45,28	11,56	0,31	46,90	41,23
500	+ 6 900	0,0109	7,89	1,52	36,18	17,62	36,79	12,49	2,41	57,20	27,90
600	+ 1 000	0,562	8,10	6,95	53,28	8,25	23,42	10,56	9,08	69,58	10,78
700	- 4 800	12,0	5,67	13,37	62,76	1,61	16,59	6,78	16,03	75,26	1,93
800	- 10 900	105,9	4,23	15,67	63,93	0,17	16,00	5,03	18,65	76,12	0,20
900	- 16 700	1320	3,40	16,59	63,36	0,02	16,63	4,07	19,89	76,02	0,02

Исходная паро-газовая смесь: 1 объем CH₄ + 4 объема H₂O

500	---	---	7,72	1,04	34,00	7,74	49,50	15,28	2,06	67,32	15,34
600	---	---	8,73	4,09	47,19	2,05	37,94	14,08	6,60	75,99	3,33
700	---	---	7,45	6,70	49,92	0,19	35,74	11,58	10,42	77,70	0,30
800	---	---	6,33	7,94	49,15	0,02	36,56	9,98	12,51	77,48	0,03
900	---	---	5,51	8,77	48,37	0,00	37,35	8,78	13,99	77,23	0,00

удалении сернистых соединений из газа. Для сохранения активности катализаторов в интервале температур 400—800° необходима тщательная очистка исходных газов от сернистых соединений (в 1 м³ газа не более 2—3 мг серы).

Взаимодействие метана с водяным паром в пустой трубке, а также в трубке, заполненной насадкой из кварца, в начальный период протекает гомогенно, и скорость реакции пропорциональна первой степени концентрации метана². Образующийся водород тормозит дальнейшее разложение метана, причем достигнуть равновесия в отсутствие катализатора при температурах ниже 1100° практически невозможно. При 700—1050° скорость суммарного процесса выражается уравнением

$$-\frac{d[\text{CH}_4]}{dt} = K \cdot \frac{[\text{CH}_4][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{H}_2]} \quad (2)$$

Зависимость константы скорости K от температуры обобщается уравнением

$$K = 2,3 \cdot 10^9 \cdot e^{-\frac{65000}{RT}} \text{ мин.}^{-1} \quad (3)$$

При нагревании метано-паровой смеси без катализатора протекает также и крекинг метана, причем при продолжительности контакта от 1 до 8 сек. выделение углерода начинается лишь при температурах выше 850—900°. В статических условиях следы углерода обнаруживаются при 750°. При уменьшении парциального давления метана и увеличении парциального давления водяного пара в исходной смеси повышается общая степень разложения метана и одновременно уменьшается, а часто и полностью устраняется возможность выделения углерода.

Скорость взаимодействия метана с водяным паром в интервале 500—700° на никелевом катализаторе, промотированном окисью хрома, выражается уравнением¹³

$$-\frac{dP_{\text{CH}_4}}{dt} = K \cdot \frac{P_{\text{CH}_4} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}}{10P_{\text{H}_2} + P_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (4)$$

Интегрированием этого выражения было получено приближенное уравнение, связывающее степень превращения метана при данной температуре и данном избытке водяного пара с необходимой продолжительностью пребывания газов в реакционной зоне. Энергия активации в присутствии промотированного никелевого катализатора при 400—700° составила 22 700 кал/моль.

Мы не будем касаться других весьма многочисленных исследований процесса конверсии метана с водяным паром; подробная библиография дана в обзорах Государственного института азотной промышленности и в других изданиях^{13—15}.

Каталитическую конверсию газов, углеводородная часть которых состоит почти целиком из метана, обычно осуществляют по следующей схеме. Тщательно очищенный от сероводорода и

органических сернистых соединений исходный газ смешивают с водяным паром и при $350-400^{\circ}$ направляют в трубчатые печи радиантного типа, состоящие из жароупорных стальных труб, наполненных никелевым катализатором. Путем наружного обогрева труб при сжигании топочного газа температура газопаровой смеси внутри этих труб повышается до $750-825^{\circ}$. Содержание метана в газе после конверсии обычно не превышает $1-1,5\%$ объемн. Реакции крекинга метана с выделением углерода в этих условиях не протекают.

Дальнейшая обработка полученных газов зависит от их назначения. Газ, направляемый для синтеза метанола, искусственного жидкого топлива и других органических соединений, очищают от двуокиси углерода. Газ, предназначенный для получения водорода, освобождают от окиси углерода путем дополнительной каталитической конверсии с водяным паром при $400-500^{\circ}$ с последующей очисткой от двуокиси углерода. При получении технологического газа для синтеза аммиака (азото-водородной смеси) производят более полное удаление метана, для чего газопаровую смесь после трубчатой печи пропускают при $900-1000^{\circ}$ через никелевый катализатор, находящийся во втором реакторе шахтного типа, футерованном огнеупорным кирпичом. Тепло, необходимое для достижения указанной температуры, и азот для получения газовой смеси с отношением $H_2 : N_2 = 3 : 1$ получают сжиганием части газа с добавляемым воздухом. После второго реактора в конвертированном газе остается $0,2-0,5\%$ метана.

Условия взаимодействия гомологов метана и олефинов с водяным паром были изучены значительно меньше. В. А. Каржавин и А. Г. Лейбуш¹⁰ при исследовании на никелевом катализаторе конверсии газа пиролиза нефти, содержавшего, помимо насыщенных углеводородов, до 30% олефинов, наблюдали частичный пиролиз указанных углеводородов до углерода*. Выделение углерода им удалось предотвратить путем быстрого нагревания исходной газопаровой смеси до $1050-1100^{\circ}$, для чего часть газа сжигали с добавляемым кислородом.

Аналогичным способом было устранено выделение углерода и при конверсии парообразного керосина с водяным паром на никелевом катализаторе, изучавшейся В. А. Каржавиным, А. Г. Лейбуш и М. А. Шполянским с целью получения водорода.

Иным путем удалось избежать выделения углерода Е. В. Раковскому, О. В. Буриновой и М. Е. Раковскому¹⁶⁻¹⁸, исследовавшим конверсию этана, пропан-бутановой смеси и этилена в присутствии активированных никелевых катализаторов, нанесенных на различные носители. Чтобы взаимодействие углеводородов с водяным паром протекало лишь с образованием водорода и

* Твердые вещества, выделяющиеся при пиролизе углеводородов, не являются элементарным углеродом, а представляют собой сажу, кокс и другие карбонды. Однако, как и в большинстве предыдущих работ в области конверсии углеводородов, мы условно обозначаем все эти вещества «углеродом».

двуокиси углерода, эти исследователи вели процесс при относительно низких температурах ($400-600^{\circ}$), очень малых объемных скоростях* ($20-50$ на исходный газ) и очень большом избытке водяного пара. Так, на 1 объем исходного газа они добавляли 14 объемов водяного пара при конверсии этана и 24 объема для этилена или для смеси, состоявшей из 35% пропана и 65% бутанов. Было найдено, что конверсия пропан-бутановой смеси на никелевых катализаторах, нанесенных на силикагель и пемзу, сопровождалась выделением больших количеств сажи. В присутствии же никеля на шамоте и кизельгуре зауглероживание не происходило ни при конверсии этана и пропан-бутановой смеси, ни при конверсии этилена. При конверсии пропан-бутановой смеси и этилена в интервале $400-600^{\circ}$, особенно на непромотированном никелевом катализаторе, в конечном газе появлялся метан, образование которого объясняли вторичным синтезом из продуктов реакции (двуокиси углерода и водорода).

Очень большой избыток водяного пара применяли также Данайла и Пиатковский¹⁹, стремившиеся понизить температуру полной конверсии газообразных и жидких углеводородов до $425-475^{\circ}$ и получить смесь водорода и двуокиси углерода, свободную от окиси углерода.

В отсутствие катализаторов реакции окисления высших алифатических углеводородов водяным паром протекают очень медленно. Например, взаимодействие пропана с водяным паром с образованием окислов углерода и альдегидов начинается лишь при температуре выше 700° ²⁰. Поэтому при температурах ниже 700° водяной пар часто является просто инертным разбавителем, замедляющим термический распад углеводородов.

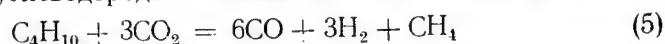
Крайдер и Портер²¹ наблюдали, что взаимодействие этана с водяным паром в пустой трубке и в присутствии силикагеля начиналось лишь при 600° , причем при 700° и добавке 8 объемов пара происходило только простое дегидрирование этана с образованием этилена, углерода и частично метана. В присутствии же никелевого катализатора на силикагеле эта реакция начиналась уже при 430° с выделением углерода. При 700° в конвертированном газе оставалось 1,6—4% этана, 0,5—1% этилена и 1—3% метана. Образование метана было особенно значительным при 500° . Исходя из теории Райса²² о мономолекулярности первичной стадии распада этана: $C_2H_6 \rightleftharpoons 2CH_3$, эти исследователи приняли, что этан разлагается по реакции первого порядка, а водяной пар, вероятно,—по реакциям второго порядка. Они определили константу скорости для взаимодействия этана с паром и вычислили энергию активации, которая оказалась равной 47 ккал/моль для условий опытов в пустой трубке. Крайдер и Портер указы-

* Здесь и ниже объемная скорость представляет собой объем сухого исходного газа (0° , 760 мм рт. ст.), пропускаемого через единицу объема катализатора в течение 1 часа.

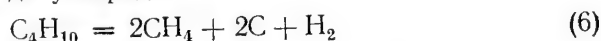
вают также, что первичным продуктом взаимодействия этана с водяным паром на никеле является окись углерода.

Следует указать, что очень высокая степень разложения этана в этих опытах делает весьма сомнительными вычисленные значения константы скорости реакции.

А. А. Баландин, М. Н. Марушкин и М. М. Афанасьев²³ изучали взаимодействие бутана с двуокисью углерода на осажденном никель-алюминиевом катализаторе с целью получения смеси окиси углерода и водорода. Разложение бутана начиналось при 400°, причем ниже 550° остаточные углеводороды состояли, главным образом, из метана, в меньшей степени из бутана, пропана, этана и олефинов. Выше 550° взаимодействие бутана с двуокисью углерода протекало значительно быстрее его распада до углерода, и остаточные углеводороды состояли исключительно из метана:



Крекинг бутана до углерода



резко усиливался лишь при уменьшении добавки двуокиси углерода ниже 2,5 объема на 1 объем бутана. Исследователи указывают, что метан в конечном газе получался не за счет гидрирования окиси углерода, а вследствие распада бутана по реакции (6).

Попытки устранить зауглероживание катализаторов при промышленном осуществлении конверсии высокомолекулярных углеводородов отражены в ряде патентов²⁴. Предлагалось при конверсии газов, содержащих олефины, предварительно гидрировать последние в предельные углеводороды. Для конверсии высших гомологов метана с водяным паром при 400—1000° рекомендовалось применять несколько слоев катализатора, причем каждый последующий слой должен быть более активным и находиться в зоне более высокой температуры, чем предыдущий. В катализатор первого слоя предлагалось добавлять гидравлический цемент.

По сообщению Шиллера²⁵ выделение углерода при конверсии нефтяных крекинг-газов и газов гидрирования угля и нефти при 650—750° и двух-трехкратном избытке водяного пара было устранено введением в состав никелевых катализаторов гидравлических связывающих веществ типа цементов. О составе катализаторов и об условиях их применения никаких указаний не было.

О получении водорода методом конверсии нефтяного крекинг-газа, газов гидрирования угля и нефти, а также пропана и бутана с водяным паром в трубчатых печах при 760—870° были и другие указания^{26—37}.

Исследуя конверсию пропана с водяным паром и двуокисью углерода с целью получения смесей для синтеза бензина, Рейтмейер и его сотрудники³⁸ указали на основании своих термодинамических расчетов, что выделения углерода можно избежать

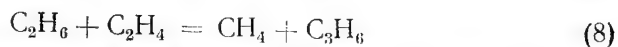
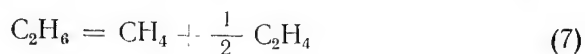
путем быстрого нагревания исходной газо-паровой смеси до 700—800°. Но при лабораторных опытах этих исследователей конверсия пропана на никелевом катализаторе почти всегда сопровождалась выделением углерода. Последний не был обнаружен лишь при 1000° и добавке на 1 объем пропана 8 объемов пара и 14,5 объема двуокиси углерода. При полузаводских опытах, проведенных теми же исследователями, не было выделения углерода. Ниже мы осветим вероятную причину этих расхождений.

Риз и его сотрудники³⁹ в некоторых опытах по конверсии пропана с водяным паром на никелевых и сульфид-никелевых катализаторах наблюдали выделение углерода и разрушение никелевых катализаторов, несмотря на большой избыток водяного пара (15 объемов на 1 объем пропана). Небольшая продолжительность опытов (3—5 час.), отсутствие анализов на содержание сернистых соединений в конвертированном газе и в образцах катализатора после опытов делают сомнительными выводы этих исследователей относительно активности окислов никеля и сульфидов никеля при расщеплении пропана.

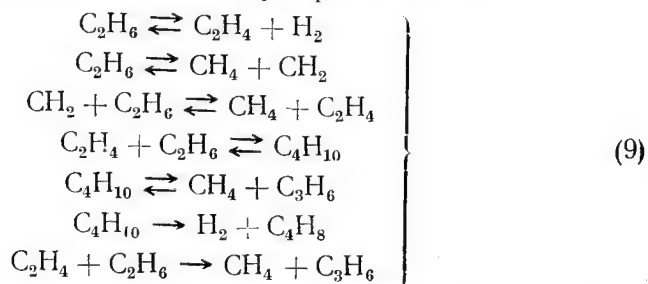
Условия термического разложения гомологов метана и олефинов без добавки водяного пара также изучены значительно меньше, чем для метана^{40—53}.

П. А. Теснер и его сотрудники⁵⁴ подробно исследовали условия образования углерода при некаталитическом расщеплении ряда алифатических углеводородов.

Мы упомянем еще некоторые работы, касающиеся образования метана при разложении его гомологов. Так, Сторч и Кассель⁵⁵ считали, что метан образуется при пиролизе этана по двум реакциям:



скорость которых они экспериментально измерили. Эти исследователи предложили следующую схему пиролиза этана:



Они нашли, что начальная скорость дегидрогенизации этана удовлетворяет уравнению первого порядка.

Тейлор и его сотрудники^{56—57} показали, что в присутствии избытка водорода этан и пропан разлагаются на никелевом ката-

лизаторе при 180—220° с промежуточным образованием метиловых и этиловых радикалов и этилена, которые затем количественно превращаются в метан по суммарным реакциям:



В отсутствие водорода происходит крекинг углеводородов с выделением углерода на катализаторе



причем этот углерод при последующей обработке катализатора водородом можно гидрировать в метан.

Сабатье и Сендерен⁵⁸ наблюдали, что этилен в присутствии никеля распадается на углерод, этан, метан и водород, причем газообразные продукты пиролиза находятся в соотношении 6 : 3 : 1; при продолжительном соприкосновении образуются только углерод и метан.

Приведенный обзор литературы показывает, что к началу данной работы (1940 г.) в опубликованной литературе практически отсутствовали основные данные, необходимые для проектирования и промышленного осуществления конверсии высших алифатических углеводородов с водяным паром в трубчатых печах.

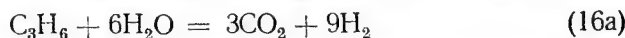
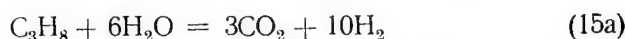
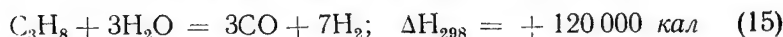
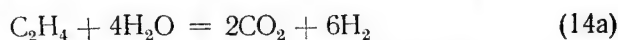
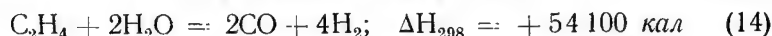
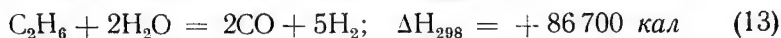
Часть исследований была проведена при высокой температуре (1000—1100°)¹⁰, исключающей возможность применения жароупорных сталей, или при экономически невыгодных условиях (чрезмерно большом избытке водяного пара и очень малых объемных скоростях)^{16—19}, и поэтому не имела значения для промышленности. В других работах почти не рассматривались вопросы о составе катализаторов и условиях проведения процесса без выделения углерода. Почти совсем не было данных о поведении отдельных углеводородов в процессе конверсии и о допустимой концентрации их в исходных газах, безопасной в отношении выделения углерода. Были серьезные опасения, что присутствие в исходных газах высших алифатических углеводородов, термически менее устойчивых, чем метан, приведет при каталитической конверсии с водяным паром к выделению углерода. Это вызвало бы дезактивацию и механическое разрушение катализатора, а также забивание проходов для газо-паровой смеси и сделало бы невозможной переработку газов такого состава в трубчатых печах.

Поэтому являлась весьма актуальной разработка методов непрерывной конверсии сложных смесей алифатических углеводородов в применяемых обычно для конверсии метана трубчатых печах.

Ниже изложены и обобщены основные результаты ряда выполненных нами работ по исследованию взаимодействия различных алифатических углеводородов с водяным паром, а также условий, предотвращающих зауглероживание применяемых катализаторов.

II. ТЕРМОДИНАМИКА РЕАКЦИЙ, ПРОТЕКАЮЩИХ ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ АЛИФАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ С ВОДЯНЫМ ПАРОМ

Основными продуктами взаимодействия углеводородов с водяным паром являются окислы углерода и водород. Протекающие при этом обратимые реакции для углеводородов C_1 , C_2 и C_3 могут быть выражены следующими суммарными уравнениями:

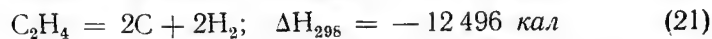
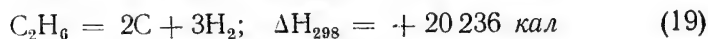


Каржавин и Лейбуш¹⁰ рассчитали равновесие реакции (14). Некоторые расчеты реакций (13—16) проведены Е. В. Раковским и его сотрудниками^{16, 18}.

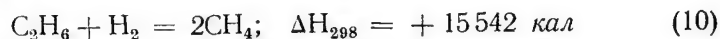
Отношение между окисью и двуокисью углерода в конечной газовой смеси регулируется, главным образом, равновесием обратимой реакции:



При конверсии углеводородных газов с водяным паром, помимо основных реакций (1, 1a, 13—17), могут протекать и побочные реакции термической диссоциации углеводородов, например:



и т. д., а также реакции гидрирования высших алифатических углеводородов в метан:



В табл. 3 приведены значения свободной энергии образования метана, этана, этилена, пропана, пропилена, окиси углерода и

Таблица 3

Свободная энергия образования метана, этана, этилена, пропана, пропилена, окиси углерода, водяного пара, изменение свободной энергии и величина констант равновесия для реакции (1) и (13—17) при 500—1200°K

Показатели	Температура, °K							
	500	600	700	800	900	1000	1100	1200
$\Delta F_{\text{CH}_4}^0$, кал/моль	—7 840	— 5 490	— 3 050	— 550	+2 010	+4 610	+7 220	+9 850
ΔF_{CO}^0 , кал/моль	—37 184	—39 358	—41 526	—43 677	—45 816	—47 942	—50 053	—52 153
$\Delta F_{\text{H}_2\text{O}}^0$, кал/моль	—52 358	—51 154	—49 912	—48 643	—47 349	—46 036	—44 710	—43 370
$\Delta F_{(1)}^0$, кал	+23 013	+17 285	+11 437	+5 512	+478	—6 517	—12 563	—18 631
$\lg K_{(1)}$	—10,059	— 6,296	— 3,571	—1,506	+0,116	+1,424	+2,496	+3,393
$K_{(1)}$, атм ²	$8,732 \cdot 10^{-11}$	$5,058 \cdot 10^{-7}$	$2,687 \cdot 10^{-4}$	$3,120 \cdot 10^{-2}$	1,306	26,56	$3,133 \cdot 10^2$	$2,473 \cdot 10^3$
$\Delta F_{\text{C}_2\text{H}_6}^0$, кал/моль	+ 1 168	+ 5 970	+10 900	+15 920	21 000	26 130	31 280	36 450
$\Delta F_{(13)}^0$, кал	+29 180	+17 622	+ 5 872	—5 988	—17 934	—29 942	—41 966	—54 016
$\lg K_{(13)}$	—12,786	—6,4197	—1,8336	+1,6363	+4,3556	+6,5447	+8,3392	+9,839
$K_{(13)}$, атм ⁴	$1,6368 \cdot 10^{-13}$	$3,8045 \cdot 10^{-7}$	$1,4669 \cdot 10^{-2}$	43,281	$2,2678 \cdot 10^4$	$3,5051 \cdot 10^6$	$2,18375 \cdot 10^8$	$6,9024 \cdot 10^9$
$\Delta F_{\text{C}_2\text{H}_4}^0$, кал/моль	+19 245	20 918	22 676	24 490	26 354	28 249	30 160	32 090
$\Delta F_{(14)}^0$, кал	+11 103	+2 670	—5 904	—14 558	—23 288	—32 061	—40 846	—49 656
$\lg K_{(14)}$	—4,8538	—0,97268	+1,8436	+3,9776	+5,6559	+7,0078	+8,1165	+9,0448
$K_{(14)}$, атм ³	$1,4002 \cdot 10^{-5}$	0,10649	69,759	$9,4373 \cdot 10^3$	$4,5279 \cdot 10^5$	$1,0181 \cdot 10^7$	$1,3077 \cdot 10^8$	$1,1087 \cdot 10^9$
$\Delta F_{\text{C}_3\text{H}_8}^0$, кал/моль	+ 8 230	15 500	22 930	30 450	38 050	45 680	53 340	61 010
$\Delta F_{(15)}^0$, кал	+37 292	+19 888	+2 228	—15 552	—33 451	—51 398	—69 369	—87 359
$\lg K_{(15)}$	—16,3023	—7,24517	—0,695717	+4,2492	+8,1242	+11,2344	+13,7842	+15,9125
$K_{(15)}$, атм ⁶	$4,9854 \cdot 10^{-17}$	$5,6863 \cdot 10^{-8}$	0,2015	$1,775 \cdot 10^4$	$1,33106 \cdot 10^8$	$1,71554 \cdot 10^{11}$	$6,0841 \cdot 10^{13}$	$8,1752 \cdot 10^{15}$
$\Delta F_{\text{C}_3\text{H}_6}^0$, кал/моль	+22 450	26 460	30 590	34 810	39 100	43 430	47 780	52 150
$\Delta F_{(16)}^0$, кал	+23 072	+8 928	—5 432	—19 912	—34 501	—49 148	—63 809	—78 499
$\lg K_{(16)}$	—10,0863	—3,25246	+1,69616	+5,4404	+8,3792	+10,7427	+12,6794	+14,2984
$K_{(16)}$, атм ⁵	$8,1978 \cdot 10^{-11}$	$5,5916 \cdot 10^{-4}$	49,678	$2,757 \cdot 10^5$	$2,3944 \cdot 10^8$	$5,5296 \cdot 10^{10}$	$4,7797 \cdot 10^{12}$	$1,9879 \cdot 10^{14}$
$\lg K_{(17)}$	2,10025	1,43258	0,95506	0,60620	0,34312	+0,13790	—0,02484	—0,15699
$K_{(17)}$	$1,260 \cdot 10^2$	27,08	9,017	4,038	2,204	1,374	0,9444	0,6966

водяного пара, вычисленные на основе спектроскопических данных, а также изменение свободной энергии, константы равновесия для реакции (1), рассчитанные по уравнениям:

$$\Delta F_{(1)}^0 = \Delta F_{\text{CO}}^0 - \Delta F_{\text{CH}_4}^0 - \Delta F_{\text{H}_2\text{O}}^0 \quad (22)$$

$$\lg K_p = - \frac{\Delta F_{(1)}^0}{2,303 \cdot RT} \quad (23)$$

и константы равновесия для реакции³ (17). В этой же таблице приведены изменение свободной энергии и значения констант равновесия для реакций (13—16), вычисленные нами по уравнениям, аналогичным (22) и (23) (см. также рис. 1,2).

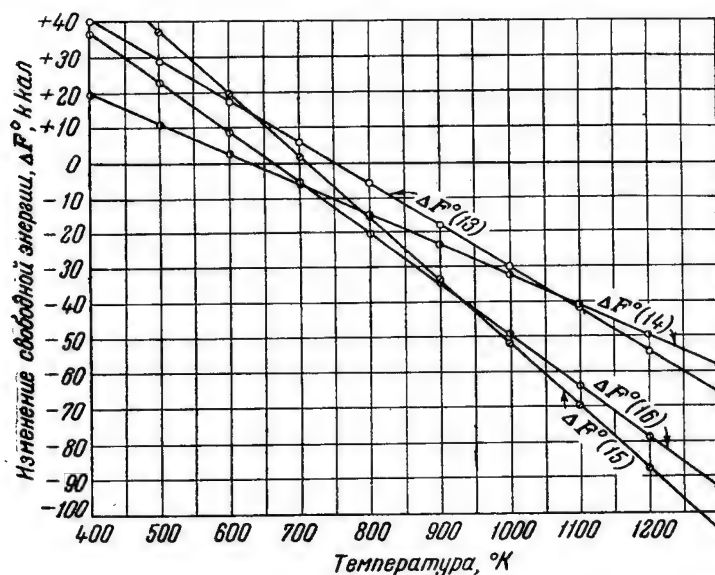


Рис. 1. Изменение свободной энергии реакций (2—5) в интервале температур 400—1300°K.

Результаты наших расчетов показывают (см. табл. 3), что конверсия высших алифатических углеводородов с водяным паром протекает при более низкой температуре, чем конверсия метана. Например, для реакции (1) значение $\lg K$ становится положительным между 800 и 900°K, для конверсии же этана и пропана соответствующая температура на 100°, а для конверсии этилена и пропилена на 200° ниже.

Наши расчеты показали далее, что при указанных выше условиях гомологи метана и олефины должны полностью разлагаться с водяным паром при температурах ниже 400—500°. Однако образующиеся в результате реакций (13—16) и (13а—16а) большие количества водорода и окислов углерода (CO , CO_2) сильно тор-

мозят реакции конверсии метана. Чтобы удовлетворять вычисленным константам равновесия, реакции (1 и 1а) должны протекать при 400—500° в обратную сторону, т. е. в сторону образования метана. Это предположение подтверждается приведенным в табл. 4 и на диаграмме (рис. 3) составом равновесной газовой смеси, который мы рассчитали на основе приведенных в табл. 3 констант равновесия реакций (1, 1а, 13—17), для конверсии одного объема метано-этановой фракции нефтяного крекинг-газа с 4 объемами водяного пара при 700—1100°K. Суммирование уравнений реакций (13) или (15) с уравнением протекающей в обратную сторону реакции (1) приводит к указанным выше уравнениям реакций (10) и (11) гидрирования этана и пропана в метан.

Сравнивая данные, приведенные в табл. 2 и 4, можно видеть, что при температурах 400—800° равновесный состав газа, получаемого при конверсии такой сложной смеси алифатических углеводородов, какой является метано-этановая фракция крекинг-газа, приближается к составу газа, получаемого при конверсии чистого метана. Поэтому при расчете равновесного состава газов, получающихся при конверсии

сложных углеводородных смесей с водяным паром, вполне достаточно исходить из констант равновесия реакций (1) и (17).

В некоторых работах^{16, 18, 21, 56, 57} отмечается, что гомологи метана превращаются в метан. Рассчитанные нами значения свободной энергии и констант равновесия реакций (10) и (11) (см. табл. 5 и рис. 2) указывают на термодинамическую возможность протекания этих реакций, причем при атмосферном давлении в интервале температур 400—1100°K они практически необратимы.

В табл. 6, 7 и 8 приведены константы равновесия реакций (19), (20) и (21)³, а также вычисленный нами равновесный состав газовых смесей, получающихся как при термической диссоциации

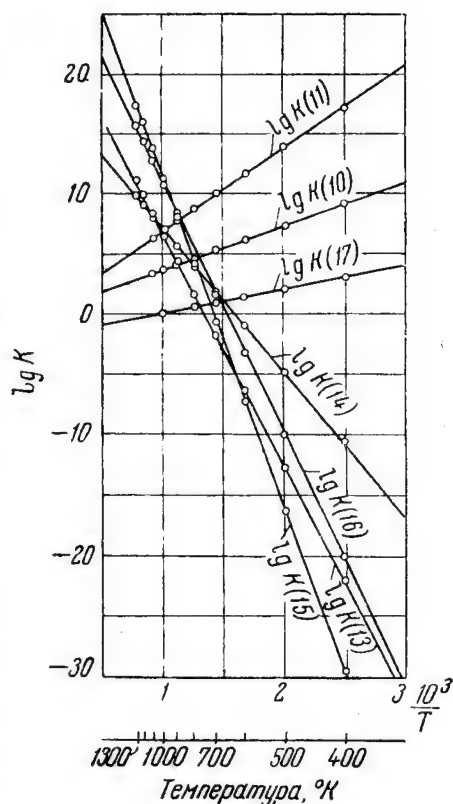


Рис. 2. Зависимость констант равновесия реакций 10, 11, 13—17 от температуры.

Таблица 4

Состав сухой равновесной газовой смеси, рассчитанный для конверсии 1 объема метано-этановой фракции нефтяного крекинг-газа с 4 объемами водяного пара ($p = 1 \text{ атм}$)

Состав, % объемн.	Исход- ный газ, % объ- емный	Абсолютная температура, °K					Температура, °C				
		700	800	900	1000	1100	400	500	600	700	800
CH ₄	57,0	37,76	16,30	3,74	0,33	0,03	43,4	22,0	5,7	0,8	0,1
C ₂ H ₆	22,8	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	—	—	—	—	—
C ₂ H ₄	3,8	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	—	—	—	—	—
C ₃ H ₈	6,4	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	—	—	—	—	—
C ₃ H ₆	3,2	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	—	—	—	—	—
H ₂	6,8	46,10	63,84	73,17	75,16	74,97	40,4	59,4	71,7	75,0	75,0
CO	—	0,64	3,75	10,29	14,62	16,78	0,2	2,6	8,2	13,7	16,3
CO ₂	—	15,50	16,11	12,80	9,89	8,22	14,8	16,3	13,9	10,5	8,6

этана, пропана и этилена, так и при взаимодействии этих углеводородов со стехиометрическим количеством водяного пара.

При сравнении концентраций этана в равновесных газовых смесях, рассчитанных нами для реакций (13) и (19), видно (табл. 6),

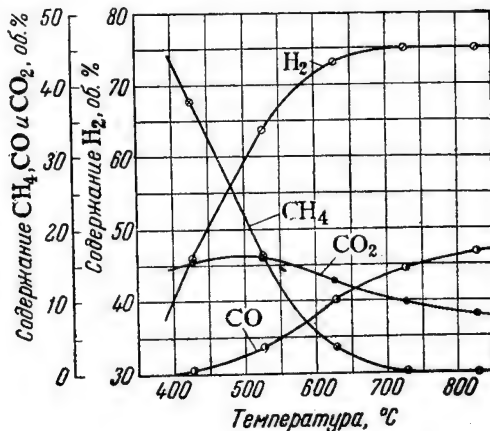


Рис. 3. Равновесный состав сухой газовой смеси, рассчитанный для конверсии 1 объема метано-этановой фракции нефтяного крекинг-газа с 4 объемами водяного пара.

что в первом случае содержание непрореагировавшего этана выше, чем во втором. Если, учитывая равновесную концентрацию этана, рассчитанную для реакции (13), вычислить свободную энергию реакции (19) при данных условиях по уравнению (24)

$$\Delta F_{C_2H_6} = \Delta F_{C_2H_6}^0 + RT \cdot \ln \frac{P_{H_2}^3}{P_{C_2H_6}} \quad (24)$$

Таблица 5

Свободная энергия и константы равновесия реакций гидрирования гомологов метана в метан

Темпе- ратура °K	$C_2H_6 + H_2 = 2CH_4$			$C_3H_8 + 2H_2 = 3CH_4$		
	ΔF^0 кал	$lg K = lg \frac{P_{CH_4}^2}{P_{C_2H_6} P_{H_2}}$	K	ΔF^0 кал	$lg K = lg \frac{P_{CH_4}^3}{P_{C_3H_8} P_{H_2}^2}$	K
400	-16 650	+9,098	$1,25 \cdot 10^9$	-31 330	+17,123	$1,33 \cdot 10^{17}$
500	-16 850	7,365	$2,32 \cdot 10^7$	-31 750	13,880	$7,59 \cdot 10^{13}$
600	-16 950	6,175	$1,50 \cdot 10^6$	-32 020	11,665	$4,62 \cdot 10^{11}$
700	-17 000	5,308	$2,03 \cdot 10^5$	-32 080	10,017	$1,04 \cdot 10^{10}$
800	-17 020	4,650	$4,47 \cdot 10^4$	-32 100	8,771	$5,90 \cdot 10^8$
900	-16 980	4,124	$1,33 \cdot 10^4$	-32 020	7,777	$5,98 \cdot 10^7$
1000	-16 910	3,696	$4,97 \cdot 10^3$	-31 850	6,961	$9,15 \cdot 10^6$
1100	-16 840	3,346	$2,22 \cdot 10^3$	-31 680	6,295	$1,97 \cdot 10^6$

и подставить в него значения $\Delta F_{C_2H_6}^0$ из табл. 3, P_{H_2} и $P_{C_2H_6}$ из табл. 6, то в интервале 500—1100°K $\Delta F_{C_2H_6}$ имеет отрицательную величину. Это указывает на то, что даже после установления равновесия реакции (13) в указанном интервале температур термодинамически возможна диссоциация этана по реакции (19) с образованием элементарного углерода. Еще более термодинамически возможно образование элементарного углерода при разложении менее стабильного гомолога метана—пропана (табл. 7). Следует указать, что образование углерода при конверсии метана с водяным паром, согласно аналогичным расчетам^{1,2}, термодинамически возможно лишь при температурах выше 1000°C.

Наибольшая опасность образования углерода существует при конверсии с водяным паром ненасыщенных углеводородов, например, этилена (табл. 8), пропилена и т. д.

Возможность выделения углерода значительно уменьшается (см. табл. 6—8), если конверсию указанных углеводородов проводить при температурах выше 900—1000°K и быстро нагревать исходную газо-паровую смесь до указанных температур.

III. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Аппаратура

Схема лабораторной установки для изучения взаимодействия углеводородных газов с водяным паром незначительно изменялась на различных этапах исследования. Эта установка (рис. 4) состояла из аппаратуры и приборов, предназначенных для очистки исходного газа от сернистых соединений, измерения скорости газа, дозировки водяного пара, конверсии углеводородов с водяным паром на катализаторе, охлаждения и измерения количества продуктов реакции.

Таблица 6

Константа равновесия и равновесный состав газа при термической диссоциации этана и взаимодействии его с водяным паром:



Показатели	Температура, °K						
	500	600	700	800	900	1000	1100
Константа равновесия реакции (19): $K_p = \frac{P_{C_2H_6}}{P_{H_2}^3}, \text{ атм}^{-2}$	0,3090	$6,6860 \cdot 10^{-3}$	$3,9480 \cdot 10^{-4}$	$4,4700 \cdot 10^{-5}$	$7,9400 \cdot 10^{-6}$	$1,9430 \cdot 10^{-6}$	$6,0860 \cdot 10^{-7}$
Содержание C_2H_6 в равновесной газовой смеси по реакции (19) при $P = 1 \text{ атм}$, % объемн.	17,4	0,66	$4 \cdot 10^{-2}$	$4,5 \cdot 10^{-3}$	$8 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$6 \cdot 10^{-5}$
Равновесный состав газовой смеси по реакции (13) при $P = 1 \text{ атм}$, % объемн.	$\begin{cases} C_2H_6 & 31,44 \\ CO & 1,62 \\ H_2 & 4,06 \\ H_2O & 62,88 \end{cases}$	$\begin{cases} C_2H_6 & 27,15 \\ CO & 5,30 \\ H_2 & 13,25 \\ H_2O & 54,30 \end{cases}$	$\begin{cases} C_2H_6 & 19,60 \\ CO & 11,78 \\ H_2 & 29,43 \\ H_2O & 39,19 \end{cases}$	$\begin{cases} C_2H_6 & 10,47 \\ CO & 19,59 \\ H_2 & 49,00 \\ H_2O & 20,94 \end{cases}$	$\begin{cases} C_2H_6 & 3,68 \\ CO & 25,41 \\ H_2 & 63,55 \\ H_2O & 7,36 \end{cases}$	$\begin{cases} C_2H_6 & 0,97 \\ CO & 27,75 \\ H_2 & 69,34 \\ H_2O & 1,94 \end{cases}$	$\begin{cases} C_2H_6 & 0,27 \\ CO & 28,34 \\ H_2 & 70,85 \\ H_2O & 0,54 \end{cases}$
Свободная энергия реакции $C_2H_6 = 2C + 2H_2$ при установившемся равновесии реакции (13), $\Delta F_{C_2H_6}$, кал	-9560	-11 640	-13 740	-15 740	-17 540	-19 110	-20 620

Таблица 7

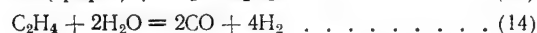
Константа равновесия и равновесный состав газа при термической диссоциации пропана и взаимодействии его с водяным паром:



Показатели	Температура, °K						
	500	600	700	800	900	1000	1100
Константа равновесия реакции (20): $K_p = \frac{P_{C_3H_8}}{P_{H_2}^4}, \text{ атм}^{-3}$	$2,483 \cdot 10^{-4}$	$2,239 \cdot 10^{-6}$	$1,692 \cdot 10^{-8}$	$4,732 \cdot 10^{-9}$	$5,623 \cdot 10^{-10}$	$1 \cdot 10^{-11}$	$2,455 \cdot 10^{-11}$
Содержание C_3H_8 в равновесной смеси по реакции (20) при $P = 1 \text{ атм}$, % объемн.	$2,48 \cdot 10^{-2}$	$2,2 \cdot 10^{-4}$	$1,7 \cdot 10^{-6}$	$4,7 \cdot 10^{-7}$	$5,6 \cdot 10^{-8}$	$1 \cdot 10^{-9}$	$2 \cdot 10^{-9}$
Равновесный состав газовой смеси по реакции (15) при $P = 1 \text{ атм}$, % объемн.	$\begin{cases} C_3H_8 & 20,6 \\ CO & 5,28 \\ H_2 & 12,32 \\ H_2O & 61,80 \end{cases}$	$\begin{cases} C_3H_8 & 15,04 \\ CO & 11,95 \\ H_2 & 27,89 \\ H_2O & 45,12 \end{cases}$	$\begin{cases} C_3H_8 & 8,14 \\ CO & 20,23 \\ H_2 & 47,21 \\ H_2O & 24,42 \end{cases}$	$\begin{cases} C_3H_8 & 2,60 \\ CO & 26,88 \\ H_2 & 62,72 \\ H_2O & 7,80 \end{cases}$	$\begin{cases} C_3H_8 & 0,48 \\ CO & 29,42 \\ H_2 & 68,66 \\ H_2O & 1,44 \end{cases}$	$\begin{cases} C_3H_8 & 0,09 \\ CO & 29,89 \\ H_2 & 69,76 \\ H_2O & 0,26 \end{cases}$	$\begin{cases} C_3H_8 & 0,02 \\ CO & 29,98 \\ H_2 & 69,94 \\ H_2O & 0,06 \end{cases}$
Свободная энергия реакции $C_3H_8 = 3C + 4H_2$ при установившемся равновесии реакции (15) $\Delta F_{C_3H_8}, \text{ кал}$	— 14 980	— 19 330	— 23 620	— 27 620	— 31 190	— 34 620	— 37 840

Таблица 8

Свободная энергия, константа равновесия и равновесный состав газа при термической диссоциации этилена и взаимодействии его с водяным паром:



Показатели	Температура, °K					
	500	600	700	800	900	1000
Константа равновесия реакции (21): $K_p = \frac{P_{C_2H_4}}{P_{H_2}^2}, \text{ атм}^{-1}$	$3,874 \cdot 10^{-9}$	$2,403 \cdot 10^{-8}$	$8,323 \cdot 10^{-8}$	$2,000 \cdot 10^{-7}$	$3,985 \cdot 10^{-7}$	$6,702 \cdot 10^{-7}$
Содержание C_2H_4 в равновесной газовой смеси по реакции (21) при $P = 1 \text{ атм}$, % объемн.	$3,9 \cdot 10^{-7}$	$2,4 \cdot 10^{-6}$	$8,3 \cdot 10^{-6}$	$2,0 \cdot 10^{-5}$	$4,0 \cdot 10^{-5}$	$6,7 \cdot 10^{-5}$
Равновесный состав газовой смеси по реакции (14) при $P = 1 \text{ атм}$, % объемн.	$\left\{ \begin{array}{l} C_2H_4 \\ CO \\ H_2 \\ H_2O \end{array} \right.$ 26,8 6,5 13,0 53,7	$\left\{ \begin{array}{l} C_2H_4 \\ CO \\ H_2 \\ H_2O \end{array} \right.$ 13,3 20,0 40,0 26,7	$\left\{ \begin{array}{l} C_2H_4 \\ CO \\ H_2 \\ H_2O \end{array} \right.$ 3,3 30,0 60,0 6,7	$\left\{ \begin{array}{l} C_2H_4 \\ CO \\ H_2 \\ H_2O \end{array} \right.$ 1,25 32,1 64,2 2,5	$\left\{ \begin{array}{l} C_2H_4 \\ CO \\ H_2 \\ H_2O \end{array} \right.$ 0,25 33,1 66,2 0,5	$\left\{ \begin{array}{l} C_2H_4 \\ CO \\ H_2 \\ H_2O \end{array} \right.$ 0,15 33,2 66,4 0,3
Свободная энергия реакции $C_2H_4 = 2C + 2H_2$ при установившемся равновесии реакции (14), $\Delta F_{C_2H_4}$, кал	- 21 990	- 20 700	- 19 350	- 18 940	- 17 110	- 16 950

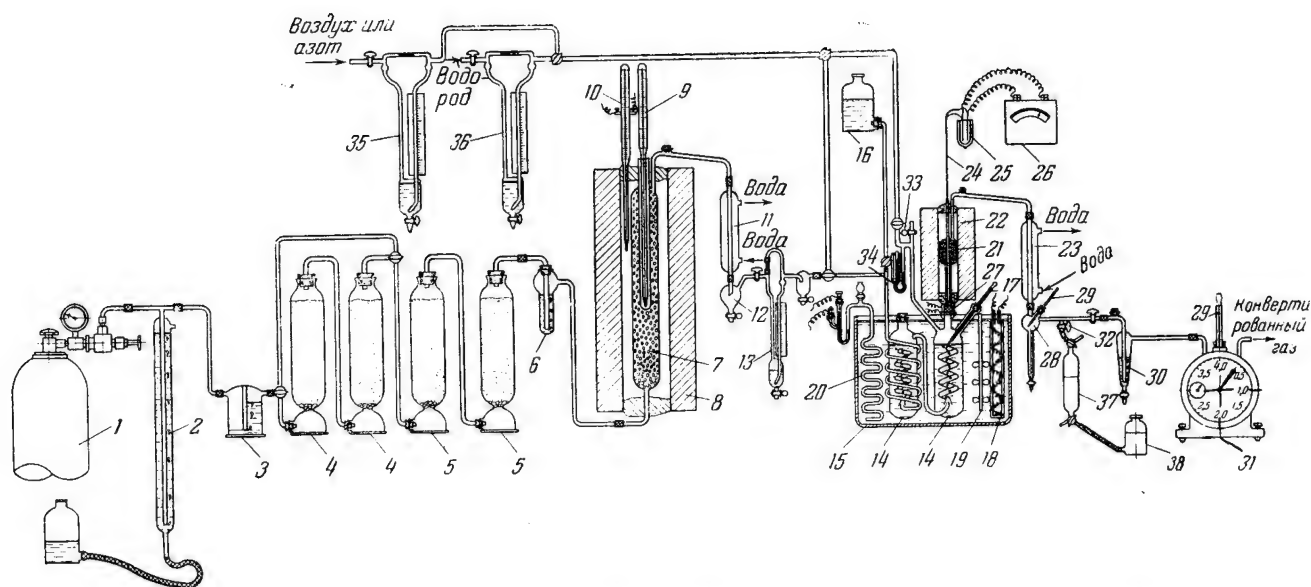


Рис. 4. Схема лабораторной установки для конверсии алифатических углеводородов с водяным паром:

1—баллон с сжатым углеводородным газом; 2—маностат; 3—склянка Тищенко с водой; 4—колонки со смесью натронной извести и древесных опилок; 5—колонки со смесью болотной железной руды и древесных опилок; 6—склянка с раствором ацетата кадмия; 7—контактный аппарат с железо-щелочной поглотительной массой; 8—электропечь; 9—ртутный термометр; 10—контактный термометр; 11—водяной холодильник; 12—сборник конденсата; 13—реометр для углеводородного газа; 14—сатуратор; 15—термостат с водой; 16—напорная бутылка с дистиллированной водой; 17—ртутный термометр; 18—нагревательная электроспираль; 19—пропеллерная мешалка; 20—толуоловый терморегулятор; 21—конвертор из прозрачного кварца; 22—электропечь; 23—водяной холодильник; 24—платина-платино-родиевая термопара; 25—сосуд Дьюара; 26—гальванометр; 27—нагревательная электроспираль; 28—сборник конденсата; 29—ртутный термометр; 30—склянка с раствором ацетата кадмия; 31—мокрый газовый счетчик; 32, 33—краны; 34—ртутный манометр; 35—реометр для воздуха или азота; 36—реометр для водорода; 37—стеклянная пипетка для проб газа; 38—бутылка с раствором сульфата натрия.

Исходные газы очищали от сероводорода и части органических сернистых соединений в колонках 4 и 5 с натронной известью и болотной рудой. Для тонкой очистки от органических сернистых соединений газы пропускали через железо-щелочные поглотительные массы, загружаемые в контактный аппарат 7 из термостойкого стекла, обогреваемый электропечью 8. По мере насыщения этих масс серой температуру при очистке постепенно повышали от 200 до 270°. Содержание общей серы в 1 м³ газа после такой очистки не превышало 2—4 мг; общий состав газов после очистки при указанной температуре практически не изменялся⁵⁹.

Очищенный газ, скорость которого регулировали по реометру 13, пропускали через сатуратор 14, помещенный в термостат с водой 15. В наружном змеевике сатуратора газ нагревался до температуры термостата, затем проходил отдельными пузырьками по внутренним змеевикам первой и второй колонок сатуратора, насыщаясь водяным паром. Расход воды в сатураторе возмещали периодической подачей дистиллированной воды из напорной бутылки 16. При очень большом расходе водяного пара воду подавали непрерывно, причем в этом случае первоначальное насыщение паром происходило уже в наружном змеевике. Степень насыщения газа паром регулировали изменением температуры газопаровой смеси на выходе из сатуратора. Температуру измеряли термометром 17 с ценой одного деления шкалы в 0,1°; колебания температуры обычно не превышали ±0,1—0,2°.

Давление газопаровой смеси на выходе из сатуратора поддерживали постоянным, так как и этот фактор обуславливал постоянный состав смеси газа и пара.

Нагревание воды в термостате производили двумя электроспиральями 18, перемешивание—пропеллерной мешалкой 19, приводимой в движение от электромотора; температуру регулировали автоматически с помощью толуюлового терморегулятора 20 или контактного термометра. Испарение воды в термостате предотвращали небольшим слоем парафина. Насыщение газа водяным паром в сатураторе предварительно калибровали в интервале от 80 до 100° при различных скоростях газа.

Газопаровую смесь подогревали до 110—120°, а затем направляли в конвертор 21 из прозрачного кварца, помещенный в вертикальную электропечь 22. В газоподводящей трубке конвертора эта смесь нагревалась до температуры опыта, затем проходила реакционный объем, емкость которого составляла около 13 мл (в некоторых опытах ~23 мл), и через узкую газоотводящую трубку выходила в холодильник 23.

Газопаровая смесь проходила через узкое кольцообразное сечение нижней трубки конвертора с линейной скоростью от 3 до 10 м/сек. Здесь она успевала нагреваться до температуры опыта, причем благодаря кратковременному пребыванию в зоне подогрева предотвращалось разложение углеводородов исходного газа до его поступления на катализатор.

В конвертор загружали 10 мл катализатора (в некоторых опытах 20 мл); высота слоя обычно составляла 20—30 мм.

Температуру с точностью $\pm 5^\circ$ измеряли платина—платино-родиевой термопарой 24, передвигаемой в чехле внутри конвертора. Измерения производили в четырех точках по высоте конвертора: перед входом газо-паровой смеси, в месте входа ее в слой катализатора, в середине слоя и на выходе из слоя катализатора.

Конвертированный газ охлаждали в холодильнике 23 и конденсат не вступившего в реакцию водяного пара собирали в сборнике, снабженном бюреткой 28. Систематическое измерение количества конденсата служило дополнительным контролем насыщения газа паром в сатураторе.

Для контроля за появлением сероводорода конвертированный газ пропускали через склянку 30 с раствором уксуснокислого кадмия.

При длительных опытах объем конвертированного газа измеряли мокрым газовым счетчиком 31, а при кратковременных — аспиратором с насыщенным раствором сульфата натрия.

До опытов свежие образцы катализаторов в течение 4—6 часов восстанавливали электролитическим водородом, пропускаемым сверху вниз со скоростью 3—5 л/час, причем температуру в этот период равномерно повышали с 300° до температуры опыта. Незадолго перед окончанием восстановления разогревали приборы для дозировки водяного пара и сразу после восстановления начинали пропускать газо-паровую смесь через катализатор.

Во время разогрева установки перед пуском, при перерывах в работе, связанных с охлаждением печи, конвертор с катализатором продували сверху вниз сухим азотом, подаваемым через кран 32 и выпускаемым из установки через кран 33.

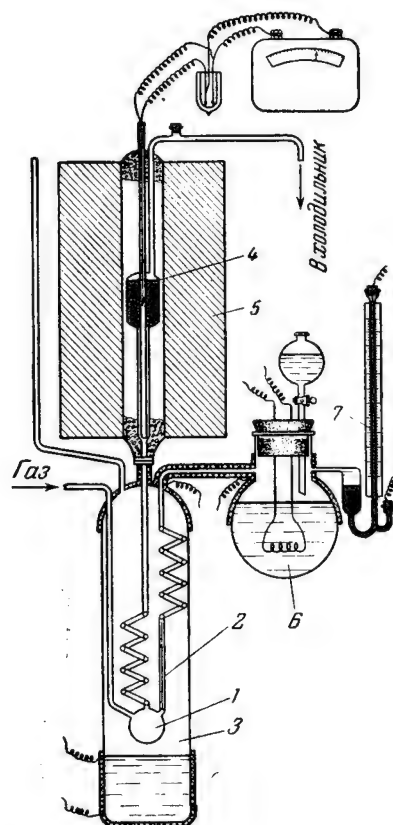


Рис. 5. Дозировка водяного пара к газу через обогреваемый капилляр:

1—смеситель газа и водяного пара; 2—капилляр; 3—термостат с кипящим ксилолом; 4—конвертор из прозрачного кварца; 5—электропечь; 6—колба-парогенератор; 7—манометр.

В некоторых опытах применяли другие способы дозировки к газу водяного пара. По одному из них (рис. 5) газ смешивали в смесителе 1 с водяным паром, подаваемым через капилляр 2 из колбы 6 с кипящей дистиллированной водой. Количество подаваемого пара было пропорционально его давлению в колбе. Это давление поддерживали постоянным посредством автоматического включения и выключения тока в одну из двух электронагревательных спиралей (через реле, подключенное к манометру 7). Капилляр 2 и смеситель пара и газа 1 были помещены в термостат 3 с кипящим ксилолом.

По другому способу дозировки^{60, 61} смешение газа с паром производили (рис. 6) в змеевике 7 испарителя, куда специальным дозатором (с системой регулировки 2—6) непрерывно и равномерно подавали необходимое количество дистиллированной воды. Испаритель был установлен в термостате 8 с кипящим ксилолом.

Эти методы дозировки водяного пара были нами предварительно проверены.

Объемную скорость при конверсии относили на сухой исходный газ при 0° и 760 мм рт. ст.

По объему и составу газа до и после реакции вычисляли расход пара на конверсию. Зная количество непрореагировавшего пара (конденсата) и расход его на конверсию, определяли отношение пар/газ в исходной смеси. Это отношение сравнивали с теоретически необходимым расходом водяного пара, под которым условно приняли расход пара для полного разложения углеводов по реакциям (1) и (13—16) при объемном отношении между окисью и двуокисью углерода в конвертированном газе, равном 2 : 1. При этом теоретически необходимый расход пара для отдельных углеводов составлял (на 1 объем газа): для этана, этилена—2,7 объема, для пропана, пропилена—4,0 объема, для бутанов, бутиленов—5,3 объема.

Общее количество добавляемого водяного пара в приводимых ниже таблицах характеризовали отношением объемов пара к газу в исходной смеси $\left(\frac{\text{пар}}{\text{газ}}\right)$, а также содержанием водяного пара в конечной паро-газовой смеси, выраженным в % объемн. ($C_{\text{H}_2\text{O}}^k$, %).

Наибольшая опасность выделения углерода существовала у входа газо-паровой смеси в слой катализатора, так как здесь в газе была максимальная концентрация высших алифатических углеводов. Выделение углерода в этой части конвертора нашей конструкции сразу же увеличивало сопротивление прохождению газо-паровой смеси, регистрируемое манометром 34 (рис. 4). Увеличение этого сопротивления, являвшегося своеобразным индикатором появления углерода и скорости его накопления в слое катализатора, допускали не выше 40—45 мм рт. ст. (условно названное нами «допустимым пределом зауглероживания»).

Выделение углерода в конверторе определяли визуально. Количество углеродистых соединений, накопившихся на катали-

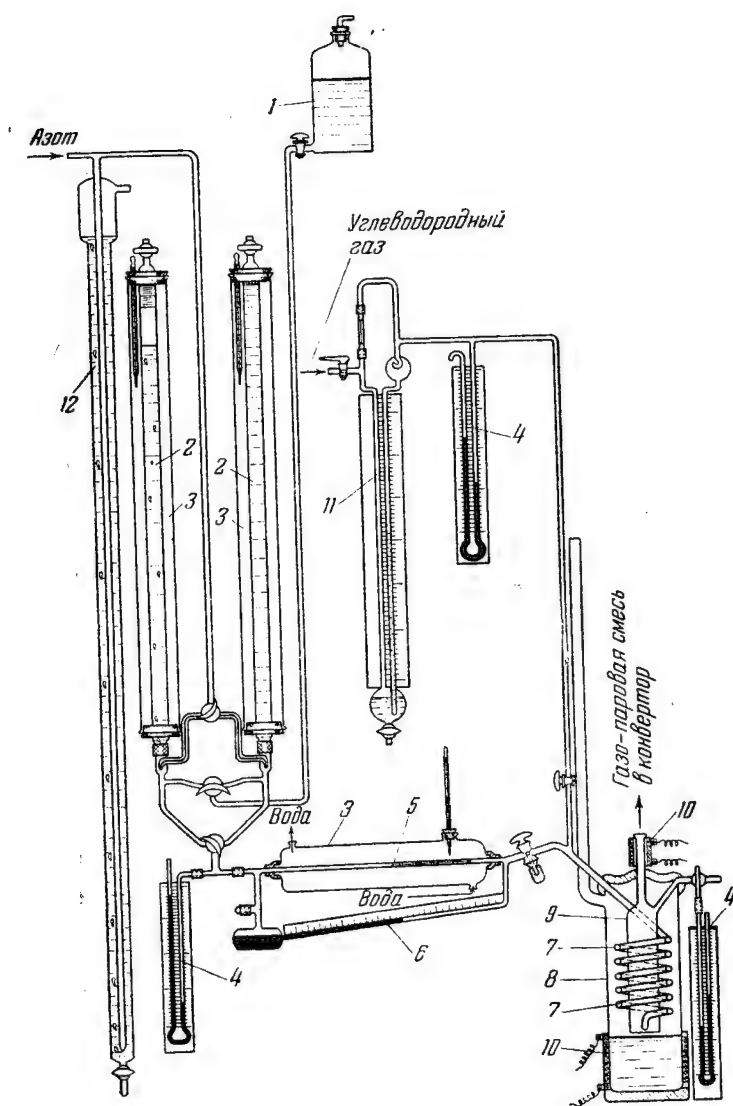


Рис. 6. Дозировка водяного пара к газу с применением реометра для жидкостей и испарителя:

1 — напорная бутылка; 2 — бюретки; 3 — термостат с водой; 4 — ртутный манометр; 5 — капилляр; 6 — реометр для жидкостей; 7 — змеевик; 8 — термостат с керосином; 9 — буфер; 10 — электронагревательная спираль; 11 — реометр для газа; 12 — маностат.

заторе, определяли прокаливанием его в струе воздуха при 800—850°; образующуюся двуокись углерода поглощали титрованным раствором едкого бария, одновременно измеряли объем и анализировали собранные продукты газификации. Ошибка определений в пересчете на углерод составляла $\pm 0,2$ мг С. Отношение найденного количества углерода к содержанию его в пропущенных через катализатор углеводородах (выраженное в весовых % и обозначаемое в таблицах— n_c , %), было удобным критерием для оценки влияния отдельных факторов на накопление углеродистых соединений.

Отношение количества углерода в образовавшихся окислах углерода к содержанию углерода в составе углеводородов исходного газа, выраженное в процентах, характеризовало степень конверсии углеводородов (в таблицах обозначается — α , %).

Для разведочных опытов, а также при изучении влияния перегревов мы применяли один образец катализатора для различных технологических режимов конверсии. В большинстве же проведенных опытов для изучения влияния отдельных параметров процесса применяли свежие образцы катализаторов из одной и той же партии.

Приведенные в таблицах значения продолжительности контакта газо-паровой смеси с катализатором (τ , сек.) вычислены без учета второстепенных факторов (давления в установке*, относительной влажности газов, пористости катализатора и др.) по уравнению

$$\tau = \frac{v \cdot 273 \cdot 3600}{Q \cdot T} \quad (25)$$

где v —заполненный газо-паровой смесью объем между кусочками катализатора в конверторе ($см^3$);

Q —среднее арифметическое значение часового объема исходной и конечной газо-паровой смеси ($см^3$) при 0°С и 760 мм рт. ст.;

T —абсолютная температура, °К.

Увеличение объема сухого газа после разложения углеводородов обозначено $\frac{v_k}{v_n}$.

Цифровые данные, приведенные в табл. 12—29, являются средними из ряда параллельных опытов.

При отсутствии зауглероживания опыты при каждом технологическом режиме длились обычно от 10 до 50 час.

2. Анализ газов

Пробы газа до и после конверсии систематически отбирали в стеклянные пипетки, заполненные водным раствором сульфата натрия, который предварительно насыщали тем же газом.

* Оно обычно превышало барометрическое давление на 10—15 мм рт. ст.

Определение общего состава газа проводили в аппарате ГИАП⁶² над ртутью. Погрешность определения составляет до $\pm 0,2-0,3$ % объемн.

Если насыщенные углеводороды состояли почти целиком из метана, то водород сжигали над окисью меди при $280-285^\circ$, а углеводороды—при $750-850^\circ$; при анализе газов с бóльшим содержанием высших гомологов метана водород сжигали при температуре не выше $250-260^\circ$. Как показали наши специальные исследования, сжигание водорода при $250-260^\circ$ не сопровождается окислением высших гомологов метана (см. также⁶³).

Содержание индивидуальных углеводородов в газах определяли методом низкотемпературной ректификации⁶⁴, а общее содержание гомологов метана в конвертированном газе—на аппарате АзНИИ⁶⁵. Удельный вес газов относительно воздуха определяли пикнометрически⁶⁴.

Содержание сероводорода в газах определяли иодометрическим методом, содержание органических сернистых соединений—методом сжигания (с погрешностью ± 1 мг S/м³), либо при конверсии углеводородов с водяным паром при $800-850^\circ$ на никелевом катализаторе органическую серу превращали в сероводород, который определяли иодометрически⁵⁹ (погрешность $\pm 0,2$ мг S/м³⁵⁹).

3. Исходные газы

Углеводородные газы, за исключением этана, доставляли в баллонах под давлением.

Для опытов с метаном использовали природный газ двух месторождений: № 1 и № 2. Этан получали электролизом 45%-ного раствора ацетата натрия⁶⁶.

Углеводороды, начиная с C₃ и выше; частично или полностью находились в баллонах в сжиженном состоянии. По мере расходования газа и понижения давления в баллоне эти углеводороды постепенно испарялись, в результате чего изменялся состав выпускаемого газа⁶⁷: в нем уменьшалось содержание низкокипящих компонентов (водорода, метана) и повышалось содержание высококипящих (высших гомологов метана и олефинов); соответственно этому увеличивался удельный вес газа. Одновременно в выпускаемом газе увеличивалось и содержание органических сернистых соединений (особенно в нефтяном крекинг-газе).

Реометры для измерения потока таких газов калибровали газом среднего состава, например, реометр для крекинг-газа—газом с относительным удельным весом около 0,75. Поэтому при изменении удельного веса этого газа во время опытов от 0,65 до 0,85 объемная скорость менялась не более чем на 8—10%.

Перед конверсией пропан иногда разбавляли метаном, а этилен—азотом или электролитическим водородом. Скорость каждого газа, поступающего на смешение, регулировали по реометрам.

В табл. 9 приведен средний состав этих газов.

Таблица 9

Средний состав углеводородных газов
(% объемн.)

Г а з	Природный газ		Этан	Пропан	Пропан-бутановая смесь	Этилен
	№ 1	№ 2				
CH ₄	84	91,5	0	0	0,5	1—1,4
C ₂ H ₆	—	1,8	96—98	0	3,8	—
C ₃ H ₈	—	0,8	0,6—0,8	89—93	28,7	—
i-C ₄ H ₁₀	—	0,9		4,5	30,3	—
n-C ₄ H ₁₀	—			4,7	30,8	—
C ₅ и выше	—			1,1	1,5	—
C _n H _{2n}	—	—	0—0,8	—	0,0	C ₂ H ₄ —93—96
CO ₂	—	—	—	—	1,2	0,2—0,4
CO	—	—	0,4—1,2	—	—	—
H ₂	—	—	0—1,2	—	—	—
N ₂	16	5,0	—	0,3	3,2	2,5—3,5

Таблица 10

Изменение общего состава газов крекинга и пиролиза нефти в зависимости
от давления в баллонах

Газ	Крекинг-газ			Газ пиролиза нефти		
	Давление, атм			Давление, атм		
	100—120	40—70	3—10	100—110	40—60	1
Общий состав, % объемн.						
C _n H _{2n}	5,5—6	5,5—7	15—19	20—23	27—30	41—46
C _n H _{2n+2}	81—82	86—89	81—82	53—56	51—56	44—51
H ₂	10—17	3—5,5	0—0,6	18—23	11—19	3—5
CO ₂ +H ₂ S	0,2—1,4	0,2—1,4	0,2—1,4	0—0,4	0—0,4	0—0,4
CO	0,4—1,6	0,4—1,6	0,4—1,6	0,4—0,6	0,4—0,6	0,4—0,6
N ₂	1,5	0,5	0,4	—	2—4	—
Органическая сера, мг/м ³	165—190	120—250	650—770	2—2,5	—	—
Относительный удельный вес	0,6—0,64	0,7—0,74	1,0—1,15	—	—	—

Состав углеводородов, % объемн.

CH ₄	48—50,5	—	—	36,5—44	—	—
C ₂ H ₆	12—14	—	—	7—17,5	—	—
C ₃ H ₈	3—4	—	—	15,5—18	—	—
C ₃ H ₆	7,5—8	—	—	0,7—1	—	—
C ₄ H ₁₀	2,5—3	—	—	4—4,5	—	—
C ₄ H ₈	2,5—3	—	—	0,1—0,2	—	—
C ₄ H ₆	0,7—1,7	—	—	0,5—0,7	—	—
C ₅ и выше	1,8—2,2	—	—	2—2,5	—	—

Содержание органических сернистых соединений в этих газах было незначительным.

Нефтяной крекинг-газ под давлением 100—140 *атм* и газ пиролиза нефти под давлением 120—130 *атм* доставляли в баллонах. Состав этих газов по мере выпуска из баллонов значительно изменялся⁶⁷ (табл. 10).

В некоторых опытах крекинг-газ охлаждали до минус 70—80° (смесью твердой углекислоты и ацетона) и удаляли в виде конденсата часть углеводородов C_3 — C_5 и органических сернистых соединений (табл. 11). Состав получаемой после этого газовой смеси был близок к составу промышленной метано-этановой фракции крекинг-газа.

Чтобы избежать резкого изменения состава пирогаза при опытах, давление в баллонах с этим газом не снижали ниже 40—45 *атм*.

Таблица 11

Состав крекинг-газа до и после охлаждения до минус 70—80°С
(% объемн.)

Г а з	До охлажде- ния	После охлаждения
CH_4	48,0	56,1
C_2H_6	14,0	16,0
C_2H_4	3,8	3,3
C_3H_8	7,8	4,7
C_3H_6	2,3	1,5
C_4H_{10}	2,5	0,0
C_4H_8	0,7	0,0
C_5 и выше	2,2	0,0
H_2	16,6	16,3
CO_2	0,8	0,8
CO	1,3	1,3
Органическая сера, $мг/м^3$	165	105
Относительный удельный вес газа	0,73	0,61

Для очистки от примеси кислорода выходящий из баллонов азот пропускали через восстановленную гранулированную медь при 280—320°.

Поступающий в установку воздух предварительно очищали от двуокиси углерода и сернистых соединений в колонке с натронной известью.

4. Катализаторы

При изучении взаимодействия индивидуальных углеводородов, а также промышленных углеводородных газов с водяным паром мы применяли наносные никелевые катализаторы, разработанные в Государственном институте азотной промышленности для кон-

версии метана. Эти катализаторы готовили нанесением нитратов никеля и активирующих добавок на огнеупорный носитель с последующим термическим разложением солей до оксидов металлов. Катализатор ГИАП-2 содержал 3% никеля и 1,0% окиси алюминия, нанесенных на кусочки шамотного носителя размером 2—3 мм. Катализатор ГИАП-3 имел иной состав.

Ниже приводим состав шамотного носителя (в %):

SiO ₂	58,3
Al ₂ O ₃	38,5
Fe ₂ O ₃	2,1
CaO	0,8
MgO	0,3

Насыпной вес носителя был около 1 г/см³.

Влияние серы на конверсию олефинов и газификацию углерода удобнее всего было изучать на непромоленном никелевом катализаторе, нанесенном на куски прозрачного кварца*. Единственным активным веществом в этом катализаторе после восстановления являлся никель (3%). Этот катализатор, конечно, не имел практического значения, так как его активность была ниже, а чувствительность к отравлению выше, чем у катализатора ГИАП-2. Кроме того, никель был слабо закреплен на кварце.

IV. ВЫДЕЛЕНИЕ УГЛЕРОДА ПРИ НАГРЕВАНИИ АЛИФАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ С ВОДЯНЫМ ПАРОМ В ОТСУТСТВИЕ КАТАЛИЗАТОРОВ

При лабораторных исследованиях и промышленном осуществлении конверсии углеводородных газов с водяным паром важно знать, до какой температуры можно в отсутствие катализаторов нагревать эти газы с водяным паром без значительного расщепления содержащихся в них углеводородов и, особенно, без образования углерода. Выделение углерода при предварительном нагревании углеводородов с водяным паром могло бы привести к загрязнению и закупорке теплообменников, применяемых в промышленных установках, и к зауглероживанию катализаторов.

Мы определили температуры, до которых можно безопасно нагревать различные природные и промышленные углеводородные газы с водяным паром в отсутствие катализаторов. С этой целью смесь таких газов с водяным паром пропускали в течение длительного времени (от 7 до 125 час.) через пустой кварцевый конвертор, нагретый до различных температур. В большинстве опытов к нагреваемым газам добавляли двойное (по сравнению с теоретически необходимым) количество водяного пара. Количество пропущенного газа составляло от 30 до 140 л. Выделяющийся при термическом разложении углеводородов углерод оседал вблизи ме-

* Шамот и другие носители не являлись инертными материалами для этих реакций.

ста образования, и его можно было легко наблюдать через прозрачные стенки конвертора. Эти отложения в ряде опытов являлись более чувствительным признаком глубокого крекинга углеводородов, чем изменение общего состава пропускаемого газа.

Продолжительность пребывания (τ , сек.) и линейную скорость (ω , м/сек) газо-паровой смеси в реакционном объеме конвертора вычисляли по уравнениям:

$$\tau = \frac{v \cdot 273 \cdot 3600}{Q \cdot (m + 1) \cdot T} \quad (26)$$

$$\omega = \frac{Q \cdot (m + 1) \cdot T}{273 \cdot 3600 \cdot 100 \cdot S} \quad (27)$$

где v —реакционный объем конвертора, см³;
 S —площадь его поперечного сечения, см²;
 Q —скорость сухого газа, см³/час (при 0° и 760 мм рт. ст.);
 m —объемное отношение пар/газ в исходной смеси;
 T —абсолютная температура, °К.

При этих расчетах мы пренебрегали изменением объема газа ввиду малой скорости реакции в отсутствие катализатора. Не вводились также поправки на изменение давления в реакционном объеме, так как оно лишь незначительно отклонялось от 760 мм рт. ст.

Результаты части проведенных опытов даны в табл. 12.

Они показывают, что все исследованные насыщенные и ненасыщенные алифатические углеводороды при температуре до 700° и продолжительности нагревания до 1—1,5 сек. не реагируют с водяным паром в пустой кварцевой трубке. На это указывает практически полное отсутствие вновь образовавшихся окислов углерода в газах после нагревания. Таким образом, водяной пар в этих условиях является компонентом, только разбавляющим концентрацию углеводородов в исходной газо-паровой смеси. Лишь при нагревании газов крекинга и пиролиза нефти до 800° в течение не менее 0,5—1,3 сек. начиналось взаимодействие между высшими алифатическими углеводородами и водяным паром с образованием окиси углерода.

Результаты наших опытов расходятся с данными Крайдера и Портера²¹, которые указывали на начало взаимодействия этана с водяным паром в проточной установке без катализатора уже при 600°, и совпадают с наблюдениями Ланга и Моргана²⁰, не обнаружившими реакции между пропаном и водяным паром при температурах ниже 700°.

Метан при 800° еще не реагирует с водяным паром. Так, после 0,5-секундного нагревания смеси природного газа № 1 с водяным паром, содержащей около 21% метана, не наблюдалось никаких признаков разложения последнего: в конверторе после опыта углерода не было, а содержание окислов углерода и водорода в конечном газе не превышало погрешности газового анализа. Эти

Таблица 12

Выделение углерода при различных условиях нагревания углеводородных газов с водяным паром в пустом кварцевом конверторе
(н — исходный газ, к — конечный газ)

Темпера- тура, °C	Пар газ	τ, сек.	Состав сухого газа, % объемн.							Выделение углерода
			CO ₂	C _n H _{2n}	CO	H ₂	C _n H _{2n+2}	N ₂		
Природный газ										
800	4,0	0,5	{н 0,6 к 0,9	{0,0 0,0	{0,0 0,0	{0,3 0,3	{83,4 83,3	{15,7 15,5	— Нет	
Технический пропан										
600	7—8	0,5	{к 0,0 н 0,3	{1,2* 4,5*	{0,8 0,0	{1,2 1,7	{96,5* 92,6*	{0,3 0,9	Нет Нет	
700	9,5-10	0,15								
Мetano-пропановая смесь										
600	3,3	1,0	{к 0,8 н 0,6	{1,2** 9,4**	{0,2 0,4	{0,4 2,7	{95,6** 84,9**	{1,8 2,0	Нет Есть	
700	3,4	0,9								
Пропан-бутановая смесь, разбавленная азотом										
600	4,6	0,55	{н 0,0 к 0,0	{0,0 8,8	{0,0 —	{0,0 3,0	{50,2 43,2	{49,8 45,0	Нет Нет	
700	4,7	0,5								
730	4,4	0,5	{н — к 0,0	{— 10,0	{— —	{— 7,6	{— 35,6	{55,2 46,8	— Есть	
790	4,7	0,45							Есть	
Этилен, разбавленный водородом										
540	4,0	1,0	{н 0,0 н 0,0	{72,0 60,0	{0,6 0,4	{23,4 34,8	{0,0 1,4	{4,0 3,4	Нет Есть	
580	3,4	0,9							Есть	
580	3,9	0,6	{н 0,0 н 0,2	{16,1 71,0	{0,5 0,4	{79,7 23,4	{0,1 0,8	{3,6 4,2	Есть Есть	
600	3,9	1,0								
Этилен, разбавленный азотом										
600	4,0	1,0	{н 0,0 н 0,0	{65,2 64,8	{0,0 0,4	{0,0 0,0	{0,2 0,2	{34,6 34,6	Нет Нет	
650	4,9	0,4								
700	4,9	0,6	{н 0,0 н 0,0	{66,8 66,8	{0,2 0,3	{0,3 0,2	{0,2 0,2	{32,5 32,5	Есть Есть	
Нефтяной крекинг-газ										
515	4,0	8,4	{н 0,4 к 0,6	{6,6 6,6	{1,0 1,1	{5,5 5,2	{86,5 86,5	{0,0 0,0	— Нет	
600	4,0	0,6	{н 1,2 к 1,4	{8,4 8,6	{2,2 2,2	{8,8 8,5	{79,4 79,3	{0,0 0,0	— Есть	
700	4,0	0,6	{н 1,0 к 0,8	{7,0 6,9	{1,9 2,0	{10,7 10,7	{79,4 79,6	{0,0 0,0	— Есть	
800	4,0	0,5	{н 0,5 к 0,6	{5,6 10,9	{1,9 1,9	{13,2 16,8	{78,8 69,8	{0,0 0,0	— Есть	
800	4,0	0,5	{н 1,2 к 0,8	{15,1 31,6	{0,3 1,2	{1,6 12,5	{81,8 53,9	{0,0 0,0	Углерод и смола	
450—800	4,0	0,035	{н 0,4 к 0,5	{5,9 6,0	{1,2 1,2	{1,4 1,4	{91,1 90,9	{0,0 0,0	— Нет	
Нефтяной пиро-газ										
500	3,8	1,7	{н 0,0 к 0,0	{25,4 25,2	{0,4 0,6	{17,0 —	{55,2 —	{2,0 —	— Нет	
590	3,8	1,5	{н 0,2 к 0,2	{26,0 26,5	{0,6 0,6	{15,2 14,5	{55,6 55,0	{2,4 4,0	Есть —	
700	3,8	1,4	{н 0,0 к 0,0	{26,8 26,8	{0,6 0,6	{14,0 15,6	{54,8 54,0	{3,8 3,4	Есть Углерод	
800	3,8	1,3	{н 0,0 к 0,2	{26,4 22,2	{0,6 3,4	{15,6 26,4	{54,0 45,6	{3,4 2,2	и смола	

* Состав углеводородов в конечном газе после нагревания при 600°
То же, при 700°

** Состав углеводородов в конечном газе после нагревания при 600°
То же, при 700°

CH ₄	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ H ₁₀	C ₅ и выше
1,6	0,4	2,6	0,8	83,4	5,5	3,4
1,1	1,6	0,9	2,9	85,6	3,3	1,7
53,0	0,2	2,5	1,0	35,1	0,9	—
54,8	5,5	1,8	3,9	25,8	1,4	1,1

результаты совпадают с данными, полученными нами в предыдущих исследованиях².

Крекинг и дегидрогенизация высших алифатических углеводородов с образованием углерода и олефинов в отсутствие катализатора протекали при более низких температурах. Так, разложение углеводородов, входящих в состав технического пропана, начиналось при температурах около 600° и значительно ускорялось при 700°. После нагревания в течение ~0,15 сек. газо-паровой смеси, содержавшей около 9% технического пропана, в конечном газе появилось 4,5% олефинов, 2% метана и этана и 1,7% водорода, отсутствовавших в исходном газе. Разложению подвергались преимущественно бутаны и другие высшие углеводороды, содержание же пропана практически не изменялось. Выделение углерода при указанных условиях, однако, не происходило.

Углерод не образуется при 700° и при 0,5-секундном нагревании смеси водяного пара и азота с 5% пропана и бутанов, хотя в результате крекинга этих углеводородов в газе появилось до 9% олефинов. Лишь при нагревании указанной смеси до 730—740° ($\tau=0,5$ сек.) наблюдалось отложение углерода на стенках реактора.

Увеличение продолжительности нагревания приводило к значительному углублению пиролиза углеводородов при 700°. Так, после нагревания в течение 0,9 сек. газо-паровой смеси, содержащей 9% технического пропана и 13,5% природного газа № 2, в конечном газе содержалось уже 9,5% олефинов, а на стенках конвертора отложился углерод.

Некоторые исследователи указывают⁴⁸, что в отсутствие катализатора разложение пропана начинается при 460°, а распад с выделением углерода с 570—600°. Несовпадение наших результатов с этими данными следует объяснить значительно меньшей продолжительностью нагревания в наших опытах.

Даже наиболее устойчивые из олефинов (этилен, пропилен) расщепляются при более низкой температуре, чем бутаны. Однако отложение углерода в конверторе заметно зависит от общего состава нагреваемой газо-паровой смеси. Так, при 0,5-секундном нагревании этилена, разбавленного водяным паром и азотом до концентрации 11%, углерод выделялся при 650° и выше. С другой стороны, при наличии в нагреваемой смеси, помимо этилена и водяного пара, 5—8% водорода обнаруживали углерод на стенках конвертора уже при температуре около 580°; выделение углерода происходило в этом случае даже при концентрации этилена, равной 3,5%. Эта температура совпадает с указанной в литературе⁶⁸ температурой начала пиролиза чистого этилена (570—580°).

В опытах с газо-паровой смесью, содержавшей 18—19% нефтяного крекинг-газа, даже при длительном нагревании до 500° (около 8,5 сек.), не происходил пиролиз углеводородов до углерода. При 600° углерод отлагался в конверторе уже при непродол-

жительном нагревании газо-паровой смеси ($\sim 0,6$ сек.), а при $780-800^\circ$ происходил интенсивный пиролиз углеводородов, сопровождаемый изменением состава нагреваемого газа (содержание олефинов и водорода увеличивалось, а содержание насыщенных углеводородов уменьшалось) и образованием большого количества углерода, и также желто-коричневых смол. Пиролиз особенно усиливался с повышением концентрации высших гомологов метана (C_4-C_5) и олефинов в исходном крекинг-газе и наблюдался даже при сокращении продолжительности нагревания до 0,15 сек. Лишь сокращением продолжительности нагревания при 800° до 0,04—0,05 сек.* удалось настолько уменьшить глубину пиролиза, что углерод не выделялся в аппаратуре даже при длительности опытов свыше 300 часов.

Хотя при $\sim 1,5$ -секундном нагревании газо-паровой смеси, содержащей 20—21% нефтяного пирогаза, разложение углеводородов с выделением углерода начиналось уже при $550-600^\circ$, однако до 700° не было заметно изменения общего состава нагреваемого газа. Только при 800° пиролиз настолько усиливался, что, помимо значительного выделения углерода, наблюдалось образование водорода и смол. Отложение углерода происходило и в нагретой до $550-600^\circ$ верхней части газоподводящей трубки конвертора, хотя линейная скорость газо-паровой смеси составляла здесь около 2 м/сек. В опытах при $850-900^\circ$ выделившийся углерод быстро закупорил газоподводящую трубку. Таким образом, нефтяной пирогаз можно безопасно нагревать с водяным паром в пустом кварцевом конверторе лишь до 500° , т. е. на $50-80^\circ$ ниже, чем крекинг-газ. Это различие обусловлено не только большей продолжительностью нагревания пирогаза в наших опытах (примерно в три раза), но и вдвое большим по сравнению с крекинг-газом содержанием высших алифатических углеводородов и, особенно, олефинов (в том числе пропилена и бутиленов).

Заполнение реакционного объема конвертора кусочками материала, использованного в качестве носителей для катализаторов в наших опытах (прозрачный кварц, шамот, портланд-цемент), оказало различное влияние на выделение углерода при нагревании углеводородов с водяным паром. Так, присутствие кварцевой насадки не влияло существенно на термическое разложение углеводородов (табл. 13): при нагревании газо-паровой смеси, содержащей 13% этилена и 6,5% водорода, или газо-паровой смеси с 20% метано-этановой фракции крекинг-газа, выделение углерода начиналось при 590° . На насадках из шамота и портланд-цемента, не являющихся инертными материалами, после опытов в аналогичных условиях не было обнаружено отложений углерода.

* Для этого опыта применяли конвертор в виде узкой кварцевой трубки с наружным измерением температуры. Линейная скорость газо-паровой смеси в трубке составляла 3—10 м/сек.

Таблица 13

**Выделение углерода при нагревании углеводородных газов с водяным паром
в присутствии различных материалов**
(и — исходный газ, к — конечный газ)

Материал насадки	Темпе- ратура, °C	Пар газ	τ , сек.	Состав сухого газа, % объемн.						Выделение углерода
				CO ₂	C _n H _{2n}	CO	H ₂	C _n H _{2n+2}	N ₂	
Природный газ										
Шамот . .	700	2,0	0,8	к 0,0	—	0,0	0,0	84,0	16,0	Нет
	800	2,0	0,8	к 0,5	—	0,2	1,9	81,5	15,9	Нет
Этилен, разбавленный водородом										
Кварц . .	590	4,1	0,2	и 0,4	60,0	0,4	33,6	3,2	2,4	Есть
Шамот . .	580	4,1	0,2	и 0,4	60,0	0,4	33,6	3,2	2,4	Нет
Портландце- мент . .	580	4,1	0,2	и 0,2	61,0	0,2	34,3	1,0	3,3	Нет*
Нефтяной крекинг-газ										
Кварц . .	590	4,0	0,3	и 0,4	5,7	1,2	10,2	81,1	1,4	Есть

* На кварцевой насадке под цементом (температура 565°) есть углерод.

Изложенные экспериментальные данные показали, что образование олефинов, углерода и смол при нагревании различных углеводородных газов до 800° происходит в результате пиролиза олефинов и высших гомологов метана, но не метана. Образование углерода при распаде этилена, наиболее устойчивого из олефинов, начинается на 100—130° ниже, чем при пиролизе углеводородов пропан-бутановой смеси. Поэтому в присутствии олефинов в газах, подвергаемых конверсии, особенно велика опасность образования углерода в теплообменниках. Вместе с тем нами показано, что реакции дегидрогенизации высших гомологов метана, приводящие к образованию олефинов, протекают при 600—700° достаточно быстро. Поэтому при нагревании в отсутствие катализаторов дольше 1—1,5 сек. создается опасность выделения углерода даже из газов, первоначально не содержащих олефины.

Если не соблюдать эти условия предварительного нагревания газо-паровой смеси, то возможно зауглероживание катализаторов. Например, в лабораторных опытах Рейтмейера и его сотрудников³⁸ при предварительном нагревании смеси пропана с водяным паром до 700°, повидимому, происходило расщепление пропана и зауглероживание катализатора при 700°. В трубчатой же печи, где газо-паровая смесь поступала на катализатор при температурах ниже 600°, такого выделения углерода не происходило.

Нами показано также, что сокращением продолжительности нагревания газо-паровой смеси в кварцевой аппаратуре при 800° до 0,04—0,05 сек. (применением больших линейных скоростей) удастся практически полностью затормозить реакции термического разложения углеводородов до углерода даже в такой сложной газовой смеси, как метано-этановая фракция нефтяного крекинга-газа. Следует указать, что нагревание при больших линейных скоростях используется в нефтяной промышленности для уменьшения образования углерода в теплообменниках при предварительном нагревании углеводородных газов⁶⁹.

V. КОНВЕРСИЯ АЛИФАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ С ВОДЯНЫМ ПАРОМ

При взаимодействии метана с водяным паром оптимальная добавка водяного пара примерно в 1,5—2 раза превышает теоретически необходимый расход и составляет около 1,8—2,5 объема на объем чистого метана. Применяя активные наносные никелевые

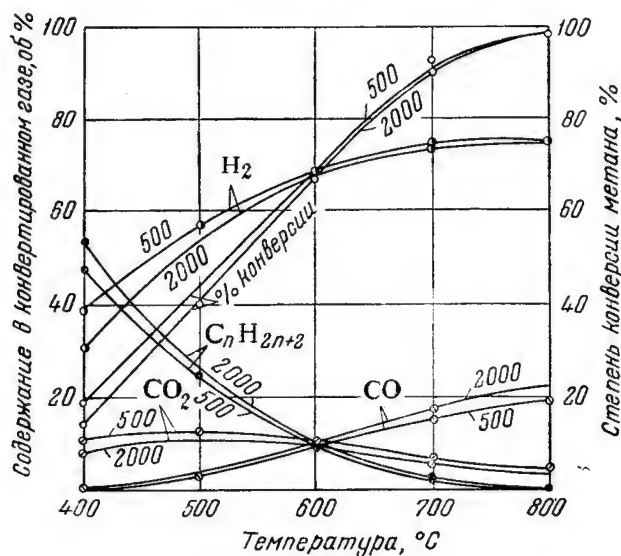


Рис. 7. Влияние температуры на конверсию метана с водяным паром в присутствии катализатора ГИАП-3 (соотношение пар : газ = 2,1 : 1).

катализаторы, можно легко достигнуть разложения метана, близкого к равновесному, причем с повышением температуры значительно сокращается необходимая для этого продолжительность соприкосновения газопаровой смеси с катализатором. Как видно из табл. 14 и рис. 7, где показаны результаты наших опытов по конверсии природного газа, состав конечного газа был близок к равновесному при длительности контакта 0,45 сек. (объемная скорость 500) при 400° и 0,08 сек. (объемная скорость 2000) при 600° .

Таблица 14

Конверсия природного газа № 2 с водяным паром на катализаторе ГИАП-3

Температура °C	Объемная скорость	Пар газ	τ , сек.	Пропущено газа, л	$\frac{v_K}{v_H}$	$C_{H_2O}^K$, %	Состав сухого конвертирован- ного газа, % объемн.					α %	Выделение углерода	
							CO ₂	CO	H ₂	C _n H _{2n+2}	N ₂		мг	n _C , %
400	500	2,1	0,45	251	1,8	47	10,8	0,3	39,2	47,3	2,4	19	1,9	0,0013
400	2000	2,0	0,11	35	1,7	51	8,2	0,4	31,0	53,4	3,0	14	—	—
500	500	2,2	0,35	55	2,5	38	12,6	2,9	57,3	24,7	2,5	40	—	—
600	500	2,0	0,31	251	3,4	22	10,4	9,6	69,0	9,6	1,4	68	0,5	0,0004
600	2000	2,0	0,08	251	3,5	20	9,6	10,6	68,0	10,0	1,8	67	—	—
700	500	2,2	0,26	60	4,5	19	7,0	15,3	74,4	2,0	1,3	92	—	—
700	2000	2,0	0,06	60	4,5	14	5,8	17,2	73,8	2,6	0,6	90	—	—
800	500	2,2	0,24	5	4,5	18	4,6	19,0	75,6	0,4	0,4	98	—	—

При 400° взаимодействие метана с паром протекает практически только с образованием двуокиси углерода; при повышении температуры возрастает содержание окиси углерода в конвертированном газе.

Увеличение добавки водяного пара сдвигает равновесие реакций (1) и (1а) и повышает степень конверсии метана, причем этот эффект особенно значителен при 400—600°.

При добавке двух объемов водяного пара на 1 объем метана практически полная конверсия последнего (менее 1 % CH₄ в сухом конвертированном газе) достигается при 750—800°. Выделение углерода при этом практически не наблюдается. Количество углеродистых соединений, найденное на катализаторе после опытов продолжительностью 50 час. при 400 и 600°, составляло (в пересчете на углерод) соответственно 0,0013 и 0,0004% от веса углерода в составе пропущенного метана. При указанной добавке пара не наблюдалось и механического разрушения катализаторов, которое происходит в результате зауглероживания последних при 400—600°.

При 700—800° выделения углерода не отмечалось и при добавке на 1 объем метана всего лишь 1,3—1,5 объема водяного пара и продолжительности контакта 0,3 сек.; уменьшалась лишь степень конверсии метана.

Катализатор ГИАП-3 сохранял свою активность и после длительных перегревов на 100—200°.

Как установлено нами⁷⁰, взаимодействие метана с водяным паром не ускоряется окислами никеля. Для получения активных никелевых катализаторов свежие образцы необходимо восстановить: при 400° — только сухим водородом, а при 500° и выше допускается примесь к водороду значительных количеств водяного пара. Окислы никеля в катализаторах можно восстановить также и

смесью метана с водяным паром (1 : 2), пропускаемой с объемной скоростью 100—200 при 700—800°.

При тщательной очистке исходного метана от сернистых соединений удавалось сохранять высокую активность катализаторов ГИАП в течение многосуточных испытаний⁷⁰.

При первых же попытках применить активные никелевые катализаторы для конверсии сложных углеводородных смесей мы нашли, что этот процесс сопровождается выделением углерода, особенно значительным в интервале температур 400—700°. Чтобы выяснить, какие углеводороды и при каких условиях распадаются до углерода, мы изучили условия конверсии с водяным паром как индивидуальных углеводородов, так и их смесей при широком варьировании объемных скоростей (от 200 до 2000 на исходный газ) и добавок водяного пара.

Конверсию этана, пропана, метан-пропановой и пропан-бутановой смесей, а также этилена проводили, главным образом, в присутствии активных наносных никель-алюминиевых катализаторов ГИАП и лишь часть опытов с этиленом — с применением никелевого катализатора на кварце.

1. Конверсия насыщенных углеводородов

При добавке водяного пара в количестве, превышающем в два раза теоретически необходимый расход, конверсия гомологов метана от этана до бутанов включительно протекала в наших опытах без всяких затруднений. Изменения температуры, объемной скорости и отношения пара к газу в исходной смеси влияли на этот процесс так же, как и при конверсии метана.

Таблица 15
Конверсия этана с водяным паром на катализаторе ГИАП-2
(В исходном газе 97% C_2H_6)

Температура, °C	Съемная скорость	Пар газ	τ , сек.	$\frac{v_K}{v_H}$	$C_{H_2O}^K$, %	Состав сухого конвертированного газа, % объемн.						α , %
						CO ₂	CO	H ₂	C ₂ H ₆	CH ₄	N ₂	
400	200	4,9	0,58	2,5	62	15,6	0,4	27,2	5,0	51,4	0,4	20
400	200*	4,9	0,56	—	65	10,7	1,1	31,6	56,6	0,0	—	
420	300	3,4	0,50	2,6	51	15,4	0,6	28,6	54,4	1,0	21	
600	200	4,7	0,40	5,8	31	14,4	9,0	68,2	1,3	6,3	0,8	70
600	300	3,4	0,34	5,0	25	11,6	10,6	62,2	14,6	1,0	60	
800	200	5,0	0,28	7,1	30	7,0	19,2	72,6	0,2	1,0	96	
800	200	6,8	0,24	7,3	37	10,2	15,4	73,8	0,4	0,2	96	
800	200	10,5	0,18	7,4	48	13,6	11,4	74,2	0,4	0,4	96	
800	300	3,4	0,25	6,9	12	5,0	21,8	72,0	0,8	0,4	93	
800	500	4,0	0,12	6,9	28	4,8	21,8	70,8	2,4	0,4	84	
800	1000	5,0	0,06	6,8	30	8,6	16,2	71,2	3,0	1,0	80	

* Исходная смесь: 86% C_2H_6 и 14% H_2 .

Конверсия технического пропана с водяным паром на катализаторе ГИАП-3

Таблица 16

Объемная скорость	Пар газ	τ , сек.	Пропущено газа, л	$\frac{v_K}{v_H}$	C_{H_2O} , %	Состав сухого конвертированного газа, % объемн.						α , %	Выделение углерода	
						CO ₂	C _n H _{2n}	CO	H ₂	C _n H _{2n+2}	N ₂		мг	n_C , %
Температура 400 °C														
500	8,1	0,14	45	4,9	60	19,0	0,0	1,0	44,0	35,7 ⁽¹⁾	0,3	37	—	—
500	9,3	0,13	20	4,2	65	19,0	0,0	0,6	45,2	35,0	0,6	37	—	—
500	12,2	0,10	250	6,0	62	19,6	0,0	1,0	52,9	25,9	0,6	45	2,2	0,0005
Температура 500 °C														
500	7,4	0,12	263	7,3	39	18,5	0,0	4,0	57,0	20,3 ⁽²⁾	0,2	53	—	—
Температура 600 °C														
160	7,6	0,32	80	10	28	14,8	0,0	10,4	70,4	4,2	0,2	86	2,2	0,0017
160	8,5	0,29	210	10,5	30	15,4	0,0	9,8	70,9	3,6	0,3	88	1,9	0,0006
500	8,1	0,10	115	10	29	13,8	0,0	11,2	70,2	4,4	0,4	85	—	—
500	8,3	0,09	254	10,8	28	14,6	0,0	10,0	70,8	4,4	0,2	85	3,1	0,0007
500	8,5	0,09	171	11,0	32	14,2	0,0	10,2	70,7	4,1	0,8	85	—	—
500	8,7	0,09	40	10,8	32	14,6	0,0	10,8	70,0	4,4	0,2	85	—	—
500	9,3	0,09	253	10,8	33	15,4	0,0	9,6	72,2	2,8	0,0	90	—	—
500	9,8	0,08	250	10,8	33	15,2	0,0	10,0	72,0	2,6	0,2	90	6,5	0,0016
500	10,0	0,08	21	10,8	34	15,8	0,0	9,4	71,8	2,2	0,8	92	—	—
860	19,7	0,03	216	10,8	58	19,6	0,0	4,6	74,4	1,4	0,0	94	2,3	0,0007
860	21,2	0,026	214	10,8	61	19,8	0,0	3,8	74,6	1,6	0,2	94	—	0,0012
2000	7,8	0,025	516	9,6	32	14,8	0,0	9,8	67,6	7,4 ⁽³⁾	0,4	68	—	—
2000	8,8	0,023	52	9,8	35	16,4	0,0	8,0	68,5	6,5	0,3	70	7,7	0,0092
2000	9,0	0,023	500	9,0	40	16,4	1,8	7,1	68,0	6,5	0,2	65	4,8	0,0005
2000	9,3	0,022	500	8,8	41	16,6	0,5	6,6	70,2	5,9	0,2	71	5,7	0,0007
Температура 700 °C														
500	9,4	0,09	25	11,5	29	12,2	0,0	14,0	71,8	1,4	0,6	95	—	—
500	10,5	0,07	10	11,9	29	12,2	0,0	14,0	72,4	0,8	0,6	97	—	—

Содержание индивидуальных углеводородов
в конвертированном газе, % объемн.:

	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ H ₁₀	C ₅ и выше
(1) . . .	34,0	0,3	—	1,2	0,1
(2) . . .	17,6	—	—	1,2	0,1
(3) . . .	5,5	0,2	1,9	0,3	

Таблица 17

Конверсия метано-пропановой смеси с водяным паром на катализаторах ГИАП-2 и ГИАП-3

Объемная скорость	Пар газ	τ , сек.	Пропущено газа, л	$\frac{v_K}{v_H}$	$C_{H_2O}^K$ %	Состав сухого конвертированного газа, % объемн.						α , %	Выделение углерода	
						CO ₂	C _n H _{2n}	CO	H ₂	C _n H _{2n+2}	N ₂		мг	n _C , %
Температура 400°														
540(2)	3,6	0,27	297	2,7	49	15,7	0,0	0,8	41,9	40,5	1,1	29	—	—
Температура 500°														
540(2)	3,5	0,23	300	3,9	33	15,9	0,0	4,2	57,1	22,0	0,8	48	—	—
Температура 600°														
220(3)	4,8	0,35	110	6,2	28	13,3	0,0	10,6	71,9	3,9	0,3	86	0,9	0,0009
300(1)	4,5	0,27	146	5,8	31	13,8	0,0	8,6	72,6	4,6	0,4	83	1,4	0,0012
400(1)	3,5	0,26	64	5,0	22	11,7	0,0	11,8	70,9	5,6	1,0	80	—	—
400(1)	5,0	0,19	60	5,4	38	12,1	0,0	9,0	73,9	4,1	0,9	84	—	—
540(2)	3,4	0,18	288	5,7	20	11,2	0,0	12,3	68,3	6,5	0,7	79	—	—
540(2)	4,7	0,13	137	6,4	38	13,3	0,0	9,8	70,8	6,1	1,0	79	—	—
2000(1)	4,4	0,04	500	5,2	34	14,2	0,0	8,0	70,8	6,5	0,5	76	1,1	0,0003
2000(3)	5,8	0,03	500	5,9	38	15,4	0,4	7,4	70,0	6,6	0,2	75	7,3	0,0016
Температура 700°														
540(2)	3,6	0,15	273	6,5	17	7,4	0,0	18,5	73,1	0,6	0,4	98	—	—

Состав исходного газа, %:

	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ H ₁₀	C ₅ и выше	N ₂
(1) . . .	72,3	4,2	18,1	0,1	1,2	4,1
(2) . . .	56,2	2,1	34,1	2,4	0,8	3,9
(3) . . .	56,4	5,8	31,8	0,8	0,7	4,5

Согласно проведенным расчетам (таблицы 5, 6, 7) следовало ожидать, что с повышением молекулярного веса углеводорода значительно снизится температура конверсии. Однако это предположение подтвердилось в наших опытах лишь для температур

Таблица 18

Конверсия пропан-бутановой смеси с водяным паром на катализаторах
ГИАП-2 и ГИАП-3
(Объемная скорость 400—500)

Пар газ	τ , сек.	Пропущено газа, л	$\frac{v_K}{v_H}$	$C_{H_2O}^K$, %	Состав сухого конвертирован- ного газа, % объемн.					α , %	Выделение углерода		
					CO ₂	CO	H ₂	C _n H _{2n+2}	N ₂		%	мг	n _C , %
Температура 400°													
11,5(1)	0,13	44	7,1	57	21,0	0,9	47,5	30,2	0,4	42	3,8	0,0042	
Температура 600°													
11,5(1)	0,09	202	13,1	33	15,5	9,8	70,7	4,0*	0,0	86	41,5	0,0100	
9,9(2)	0,08	230	11,6	31	15,0	10,1	72,1	2,8	0,0	90	46	0,0107	

Состав исходного газа, %:

	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ H ₁₀	C ₃ и выше
(1)	0,2	18,6	76,6	4,6
(2)	—	60,7	31,3	8,0

* Углеводородов выше CH₄—0,1%.

не выше 600°. По данным таблиц 15, 16, 17 и 18 при конверсии различных углеводородов с водяным паром на катализаторах ГИАП-2 и ГИАП-3 конечное содержание углеводородов в сухом конвертированном газе при 400 и 600° составляло (в %):

Исходный газ	Содержание C_nH_{2n+2} в конверти- рованном газе при температуре	
	400°	600°
Метан	52—54	9—12
Этан	54—56	7—8
Метан с 32—34% пропана	40—41	4—8
Технический пропан	34—35	3—5
Пропан-бутановая смесь	30	3—4

Хотя с повышением температуры степень конверсии возрастает (рис. 8, 9, 10), практически полное разложение углеводородов (менее 1% углеводородов в конвертированном газе) достигается лишь при 750—800°, т. е. при той же температуре, как и при конверсии метана. Это совпадение объясняется тем, что не вступившие во взаимодействие с водяным паром гомологи метана превращаются на никелевом катализаторе в метан: при 400°—на 80—90%, а при более высокой температуре—почти целиком.

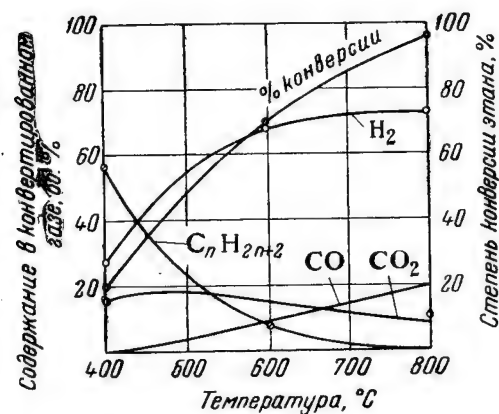


Рис. 8. Влияние температуры на конверсию этана с водяным паром в присутствии катализатора ГИАП-2. Объемная скорость 200; пар : газ=4,8 : 1.

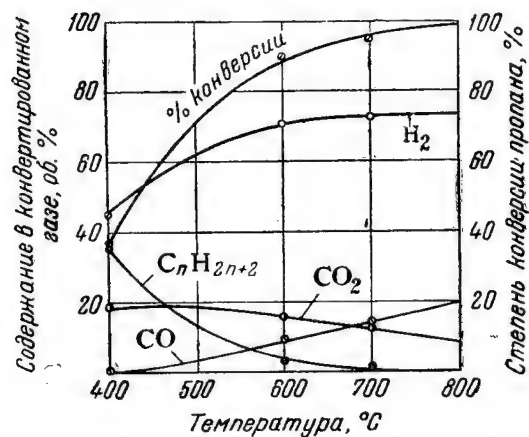


Рис. 9. Влияние температуры на конверсию пропана с водяным паром. Объемная скорость 500; пар : газ=9,3.

Например, после конверсии метано-пропановой смеси при 400—500° (табл. 17) содержание углеводородов выше метана в конвертированном газе не превышало 0,4% объемн. Поэтому содержание остаточных углеводородов в газе после конверсии гомологов метана определяется, как и для метана, равновесием реакций (1) и (1а).

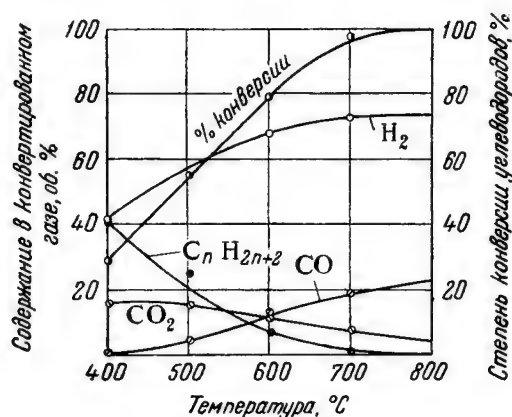
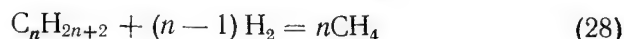


Рис. 10. Влияние температуры на конверсию метано-пропановой смеси с водяным паром.

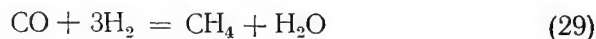
Объемная скорость 540; исходное содержание C₃H₈—34%; пар : газ=3,5 : 1.

На основании состава конвертированного газа и материальных балансов, мы полагаем, что наиболее вероятным является образование метана в результате реакций гидрирования высокомолекулярных углеводородов на никелевом катализаторе:



Этими реакциями можно объяснить несоответствие между содержанием водорода и окислов углерода в конвертированном газе (недосток водорода). Возможность подобных реакций подтверждается как нашими расчетами (табл. 5), так и результатами опытов, проведенных Тейлором^{56–57} в отсутствие водяного пара.

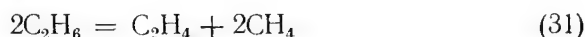
Синтез метана из продуктов конверсии высокомолекулярных углеводородов по реакциям, обратным (1) и (1а)



термодинамически также возможен, хотя и является более сложным процессом.

Отсутствие углерода и олефинов в продуктах реакции, даже при очень малой продолжительности контакта газо-паровой смеси

с катализатором, указывает, что реакции превращения гомологов метана в олефины и метан⁴⁶



а также в метан и углерод, наблюдавшиеся Сабатье при длительном контакте углеводородов с никелем



в условиях конверсии с водяным паром на никеле практически не имели места.

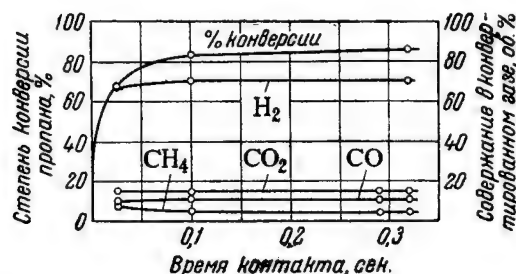


Рис. 11. Влияние времени контакта на конверсию пропана с водяным паром.

Температура 600°; пар : газ=7,7 : 1.

Соотношение между окисью и двуокисью углерода в конвертированном газе как при этих опытах, так и при всех последующих определялось быстро устанавливающимся равновесием реакции водяного газа (17). При 400° взаимодействие углеводородов с водяным паром протекает практически только с образованием двуокиси углерода. С повышением температуры возрастает содержание окиси углерода (см. рис. 8, 9, 10).

Вследствие высокой активности катализаторов ГИАП, даже при малом времени контакта (около 0,1 сек.), достигается разложение углеводородов, близкое к равновесному. При дальнейшем же сокращении продолжительности контакта до 0,02—0,03 сек. степень конверсии углеводородов, особенно при 400—600°, заметно уменьшалась (рис. 11, 12).

Увеличение количества добавляемого водяного пара, в соответствии со сдвигом равновесия реакций (13, 17), способствует уменьшению концентрации углеводородов в конечном газе и увеличенному образованию двуокиси углерода (рис. 13, 14). Однако чрезмерно большое количество водяного пара, вызывавшее сокращение продолжительности контакта газопаровой смеси с ка-

тализатором до 0,01 сек. и менее, приводит к уменьшению степени конверсии углеводородов.

Применяемые для конверсии гомологов метана большие концентрации водяного пара не понижали активности катализаторов ГИАП даже при длительных опытах.

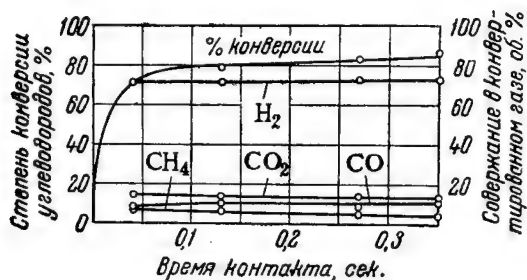


Рис. 12. Влияние времени контакта на конверсию метано-пропановой смеси.

Температура 600°C; исходное содержание C_3H_8 —34%:
пар : газ=4,6 : 1.

Необходимо указать, что при обработке чистым водяным паром или воздухом все восстановленные никелевые катализаторы

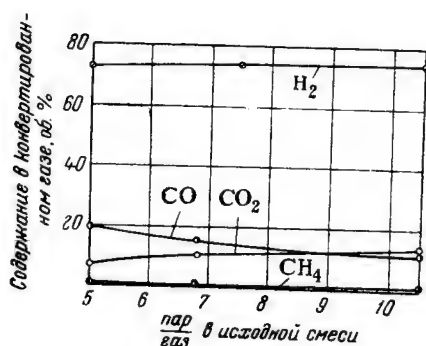


Рис. 13. Влияние избытка водяного пара на состав продуктов конверсии этана.
Объемная скорость 200; температура —800°.

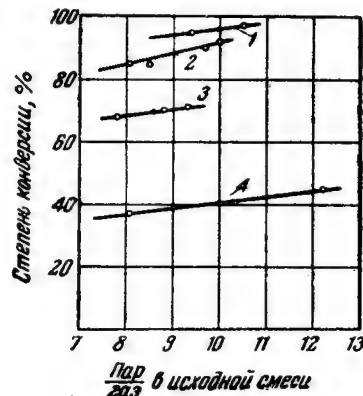


Рис. 14. Влияние избытка пара на степень конверсии пропана:

1—объемная скорость 500; температура 700°C; 2—объемная скорость 500; температура 600°C; 3—объемная скорость 2000; температура 600°C; 4—объемная скорость 500; температура 400°C.

легко окисляются и дезактивируются вследствие образования поверхностных или фазовых окислов никеля. Ниже 700° восстановление активности окисленных катализаторов происходит лишь

при их обработке водородом или газами, содержащими водород (или окись углерода). Смесью технического пропана с водяным паром (1 : 11) удавалось восстановить окислы никеля в свежих катализаторах ГИАП: в статических условиях — при температуре не ниже 700° , а в динамических с продолжительностью контакта около 0,2 сек. — только выше 750° . В этом случае, вероятно, сначала происходит дегидрирование и пиролиз насыщенных углеводородов в газовой фазе с образованием веществ с сильно восстановительными свойствами (водород, олефины, углерод и т. д.).

Согласно приведенным выше расчетам (табл. 6, 7) при конверсии гомологов метана в интервале $400\text{—}800^{\circ}$ термодинамически возможно образование углерода. Однако наши опыты показали, что при добавке на 1 объем этана, технического пропана и пропан-бутановой смеси соответственно не менее $3^{1/2}$, 8 и 10 объемов водяного пара конверсия указанных углеводородов при любой концентрации их в исходном газе протекает без накопления углерода на катализаторах ГИАП-2 и ГИАП-3.

Количество углеродистых соединений, найденное нами при прокаливании в струе воздуха образцов катализатора, примененных при конверсии пропана и метано-пропановой смеси, колебалось в пределах от 1 до 7 мг С (табл. 16, 17). Это составляло всего лишь 0,0005—0,009% от общего количества углерода, входившего в состав углеводородов пропущенного газа, и не отличалось от накопления углеродистых соединений при конверсии природного газа № 2 (табл. 14). При прокаливании образца катализатора, применявшегося при 600° для конверсии смеси, состоявшей из 18% пропана и 77% бутанов, было найдено 42 мг С, что соответствовало около 0,01% от углерода в составе пропущенных углеводородов.

Конверсия гомологов метана в наших условиях не сопровождалась образованием олефинов; только при 600° и малом времени контакта (0,02—0,03 сек.) в конвертированном газе иногда находили очень небольшие количества олефинов (табл. 16 и 17).

Уменьшение количества добавляемого водяного пара (например, при добавке 2 объемов пара на 1 объем этана, 6 объемов на 1 объем технического пропана, 6—8 объемов на 1 объем пропан-бутановой смеси) приводило к образованию углерода, который выделялся в виде мелких сыпучих частичек. Значительные количества его быстро накапливались в месте входа газо-паровой смеси на катализатор, дезактивируя и разрушая последний, а также затрудняя проход газо-паровой смеси. На остальном катализаторе углерода выделялось значительно меньше и он за время опыта не успевал разрушаться. В этом отношении конверсия газов, содержащих гомологи метана, значительно отличается от переработки термически более стабильного метана, не расщепляющегося с образованием углерода даже при добавлении только теоретически необходимого количества водяного пара (1,3—1,5 объема).

При 800° конверсия этана, пропана и бутанов протекает без накопления углерода и разрушения катализаторов даже при добавлении полуторного, по сравнению с теоретически необходимым, количества водяного пара.

При соблюдении необходимой дозировки пара углерод не выделялся на катализаторе ГИАП-3 и в опыте, длившемся около 300 час. Опыт проводился при следующих условиях: объемная скорость 500; пар : газ = 4,1—4,7. Состав исходного газа, % объемн.:

CH_4	C_2H_6	C_3H_8	C_4H_{10}	C_5H_{12}	N_2
72,3	4,2	18,1	0,1	1,2	4,1

Применив в этом опыте для конверсии метано-пропановой смеси реактор с укороченной газоподводящей трубкой, мы обеспечили распределение температуры в слое катализатора, близкое к условиям промышленной трубчатой печи: 500° на входе газо-паровой смеси, 750° — на выходе (рис. 15). Характеристика стабильности процесса конверсии метано-пропановой смеси с водяным паром на катализаторе ГИАП-3 приведена в табл. 19 и на рис. 16. Количество и состав конвертированного газа в течение всего опыта сохранялись постоянными, причем разложение углеводородов было практически полным. Увеличение объема газа при конверсии составляло 5,8—6,0.

По окончании опыта катализатор имел обычную серую окраску; механическая прочность его не снизилась. Количество углеродистых соединений, найденное на катализаторе после испытания, соответствовало 7,4 мг С или 0,0006% от количества углерода в составе компонентов пропущенного газа.

На основании наших исследований видно, что конверсия газов, содержащих любые концентрации этана, пропана и бутанов, с двойным (по сравнению с теоретически необходимым) количеством водяного пара, является безопасной в отношении зауглероживания. Поэтому следует рекомендовать проведение этого процесса в той же аппаратуре, на тех же высокоактивных катализаторах и при тех же температурах и объемной скорости, какие применяют для конверсии метана.

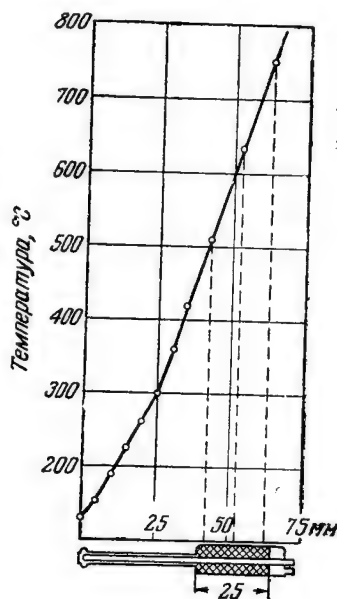


Рис. 15. Распределение температуры в конверторе.

Таблица 19

Характеристика стабильности процесса конверсии метано-пропановой смеси с водяным паром на катализаторе ГИАП-3

Время от начала опыта, часы	Температура °C			Состав сухого конвертированного газа, % объемн.					α %
	низ	середина	верх	CO ₂	CO	H ₂	CH ₄	N ₂	
8	512	625	750	10,8	13,2	74,8	0,4	0,8	98
50	510	625	750	9,4	13,6	76,6	0,0	0,4	100
98	510	630	750	10,4	14,2	74,6	0,2	0,6	99
162	510	630	750	10,0	14,8	74,2	0,4	0,6	98
181	520	640	750	10,6	14,0	74,8	0,2	0,4	99
225	510	630	750	10,2	13,4	76,0	0,0	0,4	100
260	515	638	750	10,0	14,2	75,6	0,0	0,2	100
298	515	630	750	8,8	14,4	75,6	0,6	0,6	98

2. Конверсия олефинов

Применявшийся для этих опытов этилен предварительно разбавляли азотом и в нескольких опытах — водородом.

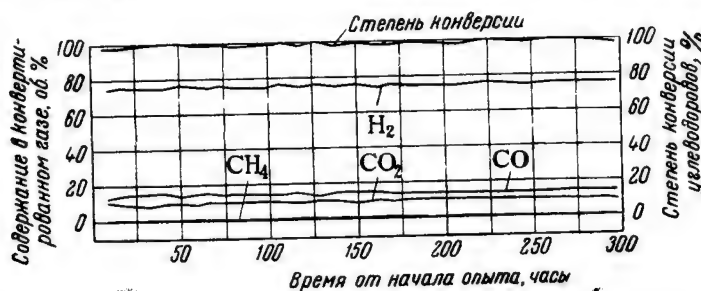


Рис. 16. Конверсия метано-пропановой смеси с водяным паром на катализаторе ГИАП-3.

Температура на входе 510°; температура на выходе 750°; объемная скорость 500; пар : газ = 4,5 : 1.

Количество выделявшегося углерода определяли как газификацией его по методике, указанной выше, так и расчетным путем на основании материальных балансов, в которых были учтены все продукты расщепления этилена.

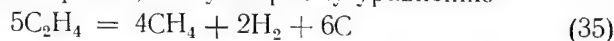
Проведенные опыты показали, что при добавлении около 4 объемов пара на 1 объем смеси, содержащей 63—68% этилена и 30—35% азота, разложение этилена на никелевом катализаторе становилось заметным лишь выше 380—390°. В присутствии никелевого катализатора на кварце, обладавшего невысокой и малостабильной активностью, разложение этилена при 400° протекало медленно: при времени контакта 0,2—0,3 сек. разлагалось всего от 12 до 24% этилена (табл. 20), причем более половины этого количества распадалось до углерода. Взаимодействие с водяным паром было незначительным; небольшая часть этилена

переходила в метан. Протеканием этих реакций объясняется несоответствие концентраций водорода и окислов углерода в конечном газе при опытах, проведенных при 400—600°.

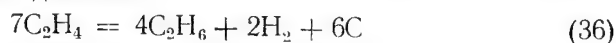
Выделявшийся при 400° легкий, пушистый с волокнистой структурой углерод полностью обволакивал все кусочки катализатора, отделяя их друг от друга. За 4—5 час. пропускания газо-паровой смеси указанного состава на 10 мл катализатора оседало 1,4—2 г углерода, что увеличивало первоначальный объем катализатора на 30—100 %. При зауглероживании никель, нанесенный на прозрачный кварц, почти полностью отделялся от последнего. Рыхлая структура первоначально выделившегося углерода не препятствовала диффузии газо-паровой смеси к поверхности активного никеля, и поэтому даже на зауглероженном катализаторе продолжалось еще некоторое время разложение этилена (см. также табл. 26). Когда зауглероженный катализатор уже полностью заполнял реакционный объем конвертора и дальнейшее раздвигание кусочков прекращалось, слой углерода на поверхности катализатора начинал уплотняться и разложение этилена при 400° замедлялось.

Как уже указывалось выше, окислы никеля не ускоряют реакций разложения углеводородов. Поэтому мы не наблюдали ни взаимодействия с водяным паром, ни пиролиза до углерода в течение 36 час. пропускания смеси этилена с 4 объемами водяного пара через невосстановленный водородом свежий катализатор, нагретый до 400°. Тот же катализатор после восстановления сухим водородом был уже активным даже при добавке 15—20 объемов водяного пара на 1 объем этилена. Хотя в этом случае парциальное давление водяного пара в смеси достигало 0,9 атм, а продолжительность контакта сократилась до 0,14 сек., на катализаторе, помимо конверсии этилена, протекало медленное накопление углерода (см. табл. 20).

В первый период опыта в присутствии невосстановленного никелевого катализатора при 400° пиролиз этилена не происходил даже при пропускании его без добавки водяного пара. Однако спустя примерно 1 час, наблюдалось быстрое восстановление окислов никеля этиленом или продуктами его распада, после чего этилен интенсивно и практически полностью разлагался с выделением углерода. Этому способствовало также весьма продолжительное, из-за отсутствия водяного пара, соприкосновение газа с катализатором (~1,5 сек.). Если судить по составу и объему полученной газовой смеси (табл. 21), то этилен на восстановленном никеле распадался, главным образом, по суммарному уравнению



Объем газа при таком распаде увеличивается в 1,2 раза, что совпадало с нашими экспериментальными данными. Менее вероятен распад этилена до этана



сопровождающийся уменьшением объема газа.

Таблица 20

Конверсия этилена с водяным паром

Темпера- тура, °C	Пар газ	τ , сек.	Продол- житель- ность опыта, часы	$\frac{v_K}{v_H}$	$C_{H_2O}^K$, %	Состав сухого конвертированного газа, % объемн.						Выделилось углерода, г	Баланс этилена, %			
						CO ₂	C _n H _{2n}	CO	H ₂	C _n H _{2n+2}	N ₂		осталось в виде C ₂ H ₄	взаимодейст- вие с водяным паром	распад до углерода	перешло в метан и этан
В присутствии никелевого катализатора на кварце; объемная скорость 450																
400(1)	4	0,33	5,0	1,1	79	2,8	46,6	1,0	13,8	1,8	—	0,66	88	4	7	1
400(1)	4	0,34	3,8	1,25	75	4,2	40,4	0,8	27,8	4,0	22,8	1,92	76	5	16	3
400(1)	4	0,36	5,7	1,25	75	3,8	47,6	0,8	16,8	3,2	27,8	1,95	84	4	10	2
400(1)	11	0,14	24	1,2	90	3,6	47,2	1,1	14,2	4,7	29,2	2,5	83	4	11	2
600(1)	4,2	0,21	1,0	2,8	57	7,0	3,0	6,6	70,0	1,0	12,4	3,2	11	24	63	2
600(1)	4,2	—	0,4	—	—	6,8	0,0	2,4	70,4	2,4	—	1,0	0	15	81	4
600(1)	4,2	—	0,8	2,8	—	7,4	2,2	6,0	70,0	2,0	12,4	2,0	7	23	67	3
800(1)	4,2	0,17	5,0	4,1	39	9,6	2,4	15,2	63,8	0,6	8,4	3,1	13	68	17	2
В присутствии никель-алюминиевого катализатора; объемная скорость 400—600																
400(3)	1,3	0,55	9,3	0,9	57	2,3	1,3	0,9	67,1	27,5	0,9	0,12	7	9	1	83
590(4)	4,1	—	0,3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
600(2)	4,5	0,18	0,2	5,0	42	9,8	1,0	5,4	64,4	1,2	18,2	0,18	6	47	43	4
600(3)	1,3	0,38	2,0	1,7	37	7,2	0,4	4,2	82,4	3,6	2,2	0,47	4	57	22	17
600(3)	1,3	0,38	0,6	1,6	39	6,4	0,2	4,0	84,6	3,0	1,8	0,23	2	49	35	14
800(4)	3,2	0,24	8,0	4,5	27	9,3	0,0	16,8	71,2	1,3	1,4	—	0	82	14	4

Исходная газовая смесь (%)

	C ₂ H ₄	H ₂	CH ₄	N ₂
(1)	62,8—67,3	0,4—1,0	0,4—1,5	30,2—34,6
(2)	67,8	0,4	—	23,6
(3)	16,8	79,6	—	3,6
(4)	71,0	23,3	0,4	4,4

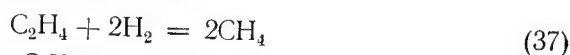
Таблица 21

Пиролиз этилена в присутствии никелевого катализатора на кварце при 400°C
(Объемная скорость 450. Продолжительность контакта ~1,5 сек.)

Продолжительность опыта, часы	$\frac{v_K}{v_H}$	Состав сухого газа после конвертора, % объемн.				Выделилось углерода, г	Баланс этилена, %		
		C_nH_{2n}	H_2	C_nH_{2n+2}	N_2		осталось в виде C_2H_4	распад до углерода	перешло в C_nH_{2n+2}
1,0	1,0	61,2	1,2	3,2	34,0	—	—	—	—
3,5	1,25	0,3	25,8	45,8	27,3	4,1	0,6	53,7	45,7

При пропускании смеси этилена и водяного пара при 400° через более активный катализатор ГИАП-2 пиролиз протекал в меньшей степени, чем конверсия с водяным паром. Однако и при этих условиях значительная часть этилена распадалась до углерода, причем накопление последнего в порах катализатора постепенно разрушало его, превращая в порошок.

Для уменьшения образования углерода при конверсии этилена мы попробовали гидрировать последний в насыщенные углеводороды и с этой целью в некоторых опытах разбавляли исходный газ водородом^{24,71}. При пропускании через никель-алюминиевый катализатор смеси из 17% этилена и 80% водорода с добавкой 1,3 объема водяного пара на 1 объем газа в основном протекал процесс гидрирования этилена в метан и частично в этан, сопровождавшийся уменьшением объема:



Содержание этана и высших гомологов метана составляло ~9% от содержания C_nH_{2n+2} в конвертированном газе.

По этим реакциям разложилось около 83% исходного этилена. Взаимодействие этилена с водяным паром тормозилось присутствием в газе ~80% водорода (см. табл. 20). Хотя при добавке водорода подвергалось пиролизу вместо 7—15% всего 1,2% поступившего этилена и выделилось только 0,12 г углерода, но этого количества углерода оказалось достаточно для разрушения всего катализатора и цементирования его в плотную массу, не пропускавшую газо-паровую смесь через конвертор.

При 600° резко ускорялись реакции взаимодействия этилена с водяным паром и распад его до углерода.

Окислы никеля при этой температуре быстро восстанавливались этиленом, несмотря на большое разбавление последнего водяным паром (например, при пропускании смеси из 10—15% этилена, 5% азота и 80—85% водяного пара). Никель, восстановленный этим способом, не отличался по своей активности от никеля,

обработанного чистым водородом, и сохранял свою активность даже при пропускании газо-паровой смеси, содержащей до 95 % водяного пара и не более 0,2—0,3 % этилена.

При 600° на никель-алюминиевом катализаторе распадалось до углерода примерно 40—50 %, а на никелевом катализаторе, нанесенном на кварц, 70—85 % от всего разложившегося этилена. В отличие от опытов при 400°, углерод наиболее интенсивно выделялся у входа газо-паровой смеси в слой катализатора. Это создавало большое сопротивление прохождению газо-паровой смеси и, хотя весь остальной катализатор оставался чистым, опыты приходилось прекращать спустя 0,5—1,0 часа. Разбавление исходного этилена водородом, несомненно, тормозило пиролиз: при замене водорода таким же количеством азота выделение углерода настолько ускорилось, что длительность опытов сократилась до 10 мин.

В присутствии катализатора, равномерно зауглероженного при 400°, а затем быстро нагретого до 600°, продолжались как конверсия этилена с водяным паром, так и его распад до углерода (табл. 22); часть конвертированного газа образовалась в результате газификации ранее нанесенного на катализатор углерода.

Таблица 22

Конверсия этилена с водяным паром при 600° в присутствии зауглероженного никелевого катализатора на кварце
(Объемная скорость 450. Пар : газ = 5 : 1)

Время от начала опыта часы	$\frac{v_K}{n_H}$	Состав сухого конвертированного газа, % объемн.					
		CO ₂	C ₂ H ₄	CO	H ₂	C _n H _{2n+2}	N ₂
0,5	2	12,0	19,4	2,6	36,8	14,2	15,0
2,5	—	6,4	24,3	3,2	48,2	1,8	16,1
Исходный газ . .		0,2	67,4	0,0	0,4	1,6	30,4

Таким образом, при конверсии олефинов с водяным паром в интервале температур 400—600° на активных никелевых катализаторах, помимо реакций взаимодействия с водяным паром, протекает интенсивный пиролиз с образованием углерода.

Большой практический интерес представляло выяснение максимальной концентрации олефинов в исходных газах, не вызывающей зауглероживания катализаторов в указанном температурном интервале. Для этого мы провели ряд опытов, в которых смеси азота с 1,5—6 % этилена подвергали конверсии с водяным паром. При двух-трехкратном избытке водяного пара полное разложение этилена в этих условиях происходило уже при 400°; однако, даже

при 600° процесс можно было проводить без выделения углерода лишь при исходной концентрации не более 1,5—2% этилена (табл. 23). При более высокой концентрации этилена катализаторы зауглероживались даже при добавке водяного пара, в 4—5 раз превышавшей теоретически необходимый расход. Для предотвращения быстрого накопления углерода при конверсии газа, содержащего около 5% этилена, необходимо было на 1 объем этилена добавлять 80—100 объемов водяного пара.

При 800° преобладающим процессом являлось взаимодействие этилена с водяным паром, которое в присутствии никелевого катализатора на кварце протекало на 68%, а на никель-алюминиевом — на 82%. Однако и при этой температуре в случае больших концентраций этилена (62—68% в исходном газе), помимо конверсии с водяным паром происходил пиролиз с образованием углерода. Последний по своей структуре был компактнее углерода, образующегося при 400—600°, и более плотно прилегал к поверхности катализатора. Поэтому этот углерод в меньшей степени затруднял прохождение газо-паровой смеси через катализатор. Способность такого углерода к газификации водяным паром была ниже, чем у углерода, образовавшегося при 400—600°.

При исходных концентрациях олефинов в углеводородных газах ниже 10—15% конверсия их на никель-алюминиевых катализаторах при 800° и добавке всего лишь двойного избытка водяного пара (по сравнению с теоретически необходимым) протекала без накопления углерода в течение длительного времени.

На рис. 17 графически представлен материальный баланс разложения этилена на различных никелевых катализаторах при 400—800°.

На основании экспериментальных данных можно сделать вывод, что наиболее опасным для зауглероживания активных никелевых катализаторов в интервале температур 400—800° является присутствие олефинов в исходном газе. Накопление углерода на катализаторах увеличивается с повышением исходной концентрации олефинов и уменьшается с повышением температуры и количества добавляемого водяного пара.

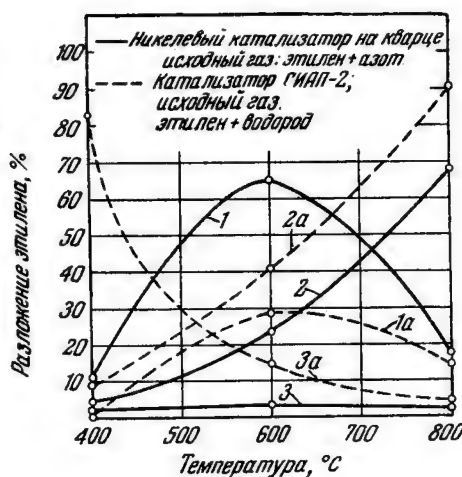


Рис. 17. Конверсия этилена с водяным паром на никелевых катализаторах:

1, 1a—пиролиз до углерода; 2, 2a—конверсия с водяным паром; 3, 3a—перешло в метан и этан.

Таблица 23

Выделение углерода при конверсии этилена, разбавленного азотом
(Объемная скорость 500—600)

Содержание C_2H_4 в исходной газовой смеси % объемн.	Пар газ. смесь	Пар C_2H_4	τ , сек.	Продолжительность опыта, часы	$\frac{v_K}{v_H}$	$C_{H_2O}^K$ %	Состав сухого конвертированного газа, % объемн.						Выделение углерода, г	Баланс этилена, %	
							CO_2	C_nH_{2n}	CO	H_2	C_nH_{2n+2}	N_2		взаимодействие с водяным паром	распад до углерода
Катализатор ГИАП-2. Температура 400° *															
5,0	0,8	16	0,66	2	1,11	37	3,2	—	0,2	13,4	1,2	82,0	Есть	45	55
4,3	3,9	97	0,25	23	1,16	77	4,0	0,0	0,4	13,1	1,1	81,4	Небольшое	—	—
Никелевый катализатор на кварце. Температура 600° **															
3,1	0,23	7,5	0,90	10	—	16	1,4	1,3	1,8	6,5	0,8	88,2	Нет	—	—
5,8	0,24	4,1	0,75	2	—	15	—	—	—	—	—	—	Есть	41	59
Катализатор ГИАП-2. Температура 600° ***															
5,6	0,9	3,7	0,82	1,5	1,31	—	4,4	0,0	3,4	20,2	—	72,0	Есть	99,3	0,7
5,0	4,2	17,6	0,55	7	1,25	37	5,4	0,0	1,0	16,4	1,2	76,0	»		
5,4	4,4	87	0,20	22	1,30	78	6,5	0,0	0,4	19,8	0,8	72,5	Нет		
1,6	0,24	14,9	0,78	25	1,11	20	2,6	0,0	0,4	9,0	0,2	86,2	»		
1,7	0,9	49	0,59	53	1,12	40	2,8	0,0	0,3	8,4	0,7	87,8	»		
1,9	4,8	250	0,20	22	1,18	82	3,9	0,0	0,3	11,8	1,0	83,0	»		

* За время опыта на катализаторе выделилось 1,04 г углерода.

** То же, 0,44 г углерода.

*** То же, 0,09 г углерода.

VI. КОНВЕРСИЯ МЕТАНО-ЭТАНОВОЙ ФРАКЦИИ НЕФТЯНОГО КРЕКИНГ-ГАЗА

В одном из промышленных проектов комплексного использования газов крекинга нефти, последние предполагалось разделить ректификацией на две фракции: одну, содержащую углеводороды C_4 , C_5 и выше, и другую, так называемую метано-этановую, содержащую все низкокипящие компоненты, в том числе метан, этан, пропан, водород, часть этилена и пропилена. Принятые для этого проекта составы крекинг-газа и метано-этановой фракции приведены ниже (в % объемн.):

	Крекинг-газ	Метано-этановая фракция
CH_4	45,5	57,0
C_2H_6	} 22,0	22,8
C_2H_4		3,8
C_3H_8	} 17,0	6,4
C_3H_6		3,2
C_4H_{10}	} 7,0	Нет
C_4H_8		
C_5 и выше	3,0	Нет
H_2	5,5	6,8

Из метано-этановой фракции предполагали получать водород для гидрирования, содержащий не более 1,5—2,0% остаточного метана, путем двухступенчатой обработки метано-этановой фракции водяным паром, сначала конверсией углеводородов в трубчатой печи при максимальной температуре 800° , затем конверсией окиси углерода во второй ступени при $400—500^\circ$ с последующим удалением образующейся двуокиси углерода.

Для конверсии метано-этановой фракции должны были применить активный катализатор ГИАП-2. Так как в исходном газе должно было присутствовать около 7% олефинов, что обуславливало возможность выделения углерода при конверсии, мы исследовали этот процесс для подбора условий, при которых не происходит зауглероживания катализатора. Исходными газами для этих исследований были нефтяной крекинг-газ и газовая смесь, полученная из него путем охлаждения до минус $70—80^\circ$ и удаления сжиженных углеводородов $C_4—C_5$. Эту смесь мы условно назвали метано-этановой фракцией, хотя она была несколько богаче тяжелыми углеводородами (табл. 11) по сравнению с метано-этановой фракцией, принятой в проекте. Состав крекинг-газа и получаемой из него фракции, как уже указывалось, значительно изменялся в зависимости от давления в баллонах. Теоретический расход водяного пара составлял 1,8—2,2 объема на 1 объем метано-этановой фракции. Все опыты по конверсии крекинг-газа проведены на катализаторе ГИАП-2.

Предварительно крекинг-газ подвергали тщательной очистке от сернистых соединений.

Таблица 24

Конверсия нефтяного крекинг-газа и его метано-этановой фракции с водяным паром на катализаторе ГИАП-2 при 600—700°
(Объемная скорость 400)

Темпе- ратура °C	Пар газ	τ сек.	$\frac{v_K}{v_H}$	$C_K H_2O$ %	Время от на- чала опыта часы	Состав сухого конвертированного газа, % объемн.					α %
						CO ₂	CO	H ₂	C _n H _{2n+2}	N ₂	
Опыт 1											
600	4,5	0,45**	5,5	35	7	13,6	7,4	73,8	5,2	0,0	80
600	4	0,45**	5,5	35	18	13,8	7,4	74,0	4,8	0,0	81
700	4,3	0,38**	5,5	35	20	12,0	11,2	75,4	1,0	0,4	96
700	4,4	0,38**	5,5	38	28	12,8	10,4	76,0	0,6	0,2	97
700	4,2	0,2	5,8	35	31	12,0	10,6	76,8	0,6	0,0	97
700	3,3	0,2	5,8	25	55	10,3	15,1	73,8	0,8	0,0	97
Опыт 2											
600	3,7	0,25	4,5	38	5*	14,6	6,2	69,4	9,6	0,2	68
Опыт 3											
700	4	0,2	5,5	30	10	11,0	13,0	75,0	1,0	0,0	96
Газификация углерода воздухом в течение 20 минут											85
700	4,2	0,2	5	35	62	12,4	10,6	72,6	4,2	0,2	85
Опыт 4											
600	4	0,2	4,5	40	1*	14,1	8,3	71,0	6,6	0,0	78
Газификация углерода водяным паром в течение 1 часа											75
600	4	—	4	—	1,9*	13,1	9,6	69,7	7,6	0,0	75
Опыт 5											
615	3,6	0,25	~5	30	11*	12,8	9,6	73,6	4,6	0,0	83
Газификация углерода водяным паром в течение 5 часов											76
610	4	—	4,5	—	19*	14,0	6,2	72,0	7,0	0,8	76
Опыт 6											
600	4	0,2	5,5	37	8*	14,8	6,9	72,4	5,6	0,3	80
Состав исходного газа (%)											
						CO ₂	C _n H _{2n}	CO	H ₂	C _n H _{2n+2}	
В опыте: 1 . . .						0,3	6,0	1,2	4,3	88,2	
» 2 . . .						0,4	5,3	1,2	2,3	90,8	
» 3 . . .						0,4	6,2	1,2	1,5	90,7	
» 4 . . .						0,8	6,9	3,7	10,5	78,1	
» 5 . . .						0,4	5,0	2,2	7,0	85,4	
» 6 . . .						0,2	18,7	1,2	3,3	76,6	

* Достигнут допустимый предел зауглероживания катализатора.

** Объемная скорость 200.

Накопление углерода на катализаторе в опытах по конверсии крекинг-газа мы оценивали только качественно, по росту сопротивления слоя катализатора прохождению газо-паровой смеси, а также путем осмотра катализатора, выгруженного после опытов.

При добавке около 4 объемов водяного пара на 1 объем крекинг-газа или его метано-этановой фракции, конверсия углеводородов протекала в соответствии с расчетами, приведенными в табл. 4 и на рис. 3. Так, при 600° и продолжительности контакта около 0,2 сек. олефины разлагались полностью, а гомологи метана —

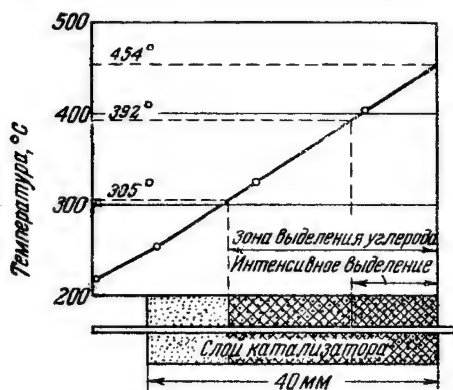


Рис. 18. Накопление углерода на катализаторе при конверсии крекинг-газа.

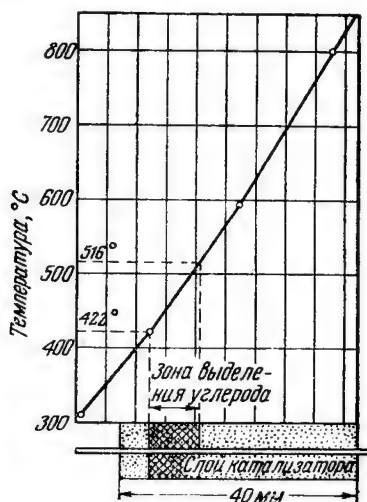


Рис. 19. Накопление углерода на катализаторе при конверсии крекинг-газа.

на 75—85%, причем в конвертированном газе оставалось от 5 до 10% углеводородов, состоявших почти целиком из метана. При 700° и такой же продолжительности контакта конверсия углеводородов была практически полной, в конечном газе оставалось не более 1% метана (табл. 24).

Основным затруднением являлось интенсивное выделение углерода вследствие пиролиза олефинов на катализаторе. Как и в опытах с этиленом, максимальное выделение и накопление углерода происходило в месте входа газо-паровой смеси в слой катализатора.

Для выяснения области температур, в которой происходит выделение углерода при конверсии крекинг-газа, нами были проведены опыты, в которых исходная газо-паровая смесь поступала на катализатор с температурой $200—300^{\circ}$ (для этих опытов был применен конвертор с очень короткой газо-подводящей трубкой), а максимальная температура в слое катализатора была от 450 до 800° . Зоны выделения углерода, наблюдавшиеся после опытов при максимальной температуре 455 и 800° , графически показаны

на рис. 18 и 19. В первом опыте углерод отложился на катализаторе в области температур от 305 до 455, а во втором опыте — от 420 до 515°. Допустимый предел зауглероживания катализатора был достигнут при этих опытах соответственно через 21 и через 4 часа конверсии (табл. 25).

Таблица 25

Влияние температуры на зауглероживание катализатора ГИАП-2 при конверсии метано-этановой фракции крекинг-газа (Объемная скорость 400. Пар : газ = 4,1 : 1)

Темпера- тура, °C	τ , сек.	$C_{H_2O}^K$, %	Время от на- чала опыта, часы	Состав сухого конвертированного газа, % объемн.						α , %
				CO ₂	C _n H _{2n}	CO	H ₂	C _n H _{2n+2}	N ₂	
Опыт 1										
255—400	0,4	75	2	4,4	1,4	2,0	26,9	65,3	0,0	—
270—400	0,4	75	21*	4,4	2,3	2,4	26,4	64,5	0,0	—
Опыт 2										
430—800	0,2	40	3	11,1	0,0	11,2	76,2	0,9	0,4	96
465—810	0,2	30	4*	8,2	0,0	15,4	75,8	0,6	0,0	97
Состав исходного газа				0,5	4,8	1,5	7,0	86,2	0,0	—

* Достигнут допустимый предел зауглероживания катализатора.

При сокращении времени контакта до 0,03—0,05 сек. (конвертером служила узкая кварцевая трубка) на катализаторе при 400—500° также выделялся углерод.

Для крекинг-газа и его метано-этановой фракции, содержащих 8—9% олефинов, верхний предел температуры, при которой происходило еще зауглероживание катализаторов, составлял приблизительно 650—670° (см., например, табл. 24, опыты 1 и 3). При более высокой температуре, например, 750—800°, накопления углерода на катализаторе, даже при длительных опытах, не наблюдалось. Объясняется это тем, что скорость пиролиза олефинов крекинг-газа и его метано-этановой фракции до углерода в присутствии катализатора ГИАП-2 при температурах ниже 650—670° превышает скорость газификации углерода. Только при температуре выше 700° взаимодействие олефинов и углерода с водяным паром настолько ускоряется, что предотвращает зауглероживание катализатора.

Установив, что опасная в отношении выделения углерода температурная область лежит в пределах от 300 до 670°, мы исследовали различные пути для предотвращения зауглероживания катализатора: снижение концентрации олефинов в исходном газе,

увеличение парциального давления водяного пара и добавку небольших количеств кислорода.

В крекинг-газе, выпускаемом из баллонов, содержание олефинов колебалось от 5,5 до 19 %. При выделении из него углеводородов C_4-C_5 путем предварительного охлаждения до минус $70-80^\circ$ удалялись все бутилены и часть пропилена, что снижало в 1,5—2 раза общее содержание олефинов в газе. Хотя накопление углерода при конверсии такого газа значительно замедлялось, что позволяло увеличить продолжительность опытов при $600-650^\circ$ от 1,5—2 до 15—20 час., но полностью предотвратить зауглероживание не удалось. При содержании олефинов выше 10 % медленное накопление углерода на катализаторе происходило даже и при $750-800^\circ$.

Осуществление процесса при 600° путем периодического чередования конверсии крекинг-газа и газификации накопившегося углерода водяным паром или воздухом оказалось невыгодным из-за соотношения продолжительности этих процессов. Так, катализатор зауглероживался приблизительно за четыре часа, а для газификации выделившегося углерода водяным паром требовалось в среднем 2—3 часа, а при применении воздуха — от 15 мин. до 1 часа. Понижавшаяся в период газификации (вследствие окисления никеля водяным паром или кислородом) активность катализатора быстро восстанавливалась при пропускании смеси крекинг-газа с водяным паром, причем возобновлялся и пиролиз олефинов.

При добавлении 10 и даже 15—20 объемов водяного пара на 1 объем крекинг-газа накопление углерода на катализаторе (при температурах, близких к показанным на рис. 19) хотя и замедлилось, но полностью избежать накопления его не удалось (табл. 26).

Следует указать, что при добавлении большого количества пара, что сократило время контакта до $\sim 0,05$ сек., были замедлены не только реакции пиролиза, но и взаимодействие углеводородов с водяным паром, вследствие чего содержание метана в конвертированном газе повысилось от 0,6—0,9 до 4—5 %.

Газификация выделившегося на катализаторе углерода воздухом происходила быстрее, чем с водяным паром. Это позволяло предположить, что наличие небольшого количества кислорода в исходной газо-паровой смеси, возможно, предотвратит накопление углерода на катализаторе.

Действительно, при непрерывной добавке около 0,75 объема воздуха на 1 объем метано-этановой фракции, содержавшей $\sim 8\%$ олефинов, значительно замедлилось зауглероживание катализатора и продолжительность опытов возросла с 4 до 70 час. (табл. 27). Количество кислорода, полностью предотвращающее зауглероживание, эквивалентно, по видимому, количеству выделяющегося углерода и поэтому зависит от содержания олефинов в исходном газе. Например, на 1 объем метано-этановой фракции, содержащей 4—6 % C_nH_{2n} , было достаточно добавлять $\sim 0,12$ объема

Таблица 26

Влияние избытка водяного пара на зауглероживание катализатора ГИАП-2 при конверсии метано-этановой фракции крекинг-газа
(Состав исходного газа: 0,3—1,5% CO_2 ; 4—7,5% C_nH_{2n} ; 0,4—1,3% CO ; 4—10% H_2 ; 82—89% $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$)

Температура, °C	Объемная скорость	Пар газ	$\frac{v_K}{v_H}$	τ , сек.	$\text{C}_K\text{H}_2\text{O}$, %	Время от начала опыта, часы	Состав сухого конвертированного газа, % объемн.					α , %	Выделение углерода на катализаторе
							CO_2	CO	H_2	$\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$	N_2		

Опыт 1

440—800	150	11	5,8	0,25	67	3,5	15,2	5,7	77,3	1,2	0,6	95	—
440—800	400	13	5	0,1	65	9*	15,1	5,9	75,2	3,8	0,0	85	Есть

Опыт 2

400—800	400	11	4,8	0,1	68	1,5	14,8	5,2	77,6	4,0	0,4	83	—
375—800	400	11	4,5	0,1	68	9*	15,5	4,8	74,2	5,1	0,4	80	Есть

Газификация углерода воздухом в течение 1 часа

465—800	150	10	5,5	0,3	70	28	15,8	5,2	78,6	0,0	0,4	100	—
475—800	150	10	5,8	0,3	65	50*	15,4	6,4	77,8	0,0	0,4	100	Есть

Газификация углерода воздухом в течение 1 часа

460—800	150	14	5,5	0,2	70	54	16,4	5,6	78,0	0,0	0,0	100	—
460—800	150	14	5,5	0,2	72	99*	16,8	4,4	76,4	2,4	0,0	90	Есть

Газификация углерода воздухом в течение 1 часа

460—800	150	14	5,5	0,2	80	104	17,2	3,6	76,2	3,0	0,0	87	Незнач.
440—800	150	20	5	0,15	80	133	17,0	3,4	74,6	4,8	0,2	81	—
430—800	150	19	5	0,15	80	140	17,4	4,2	75,2	2,8	0,4	88	—
470—810	150	14	5	0,2	70	154	16,0	6,2	74,2	3,6	0,0	86	—

* Достигнут допустимый предел зауглероживания катализатора.

кислорода, а при конверсии крекинг-газа с 9—10% C_nH_{2n} оказалась недостаточной добавка и 0,18 объема кислорода.

Присутствие кислорода в исходной газо-паровой смеси понижало общую активность никелевого катализатора при 400—600°, в результате чего уменьшался не только пиролиз олефинов, но и взаимодействие углеводородов с водяным паром. Только при 700—800° непрерывная добавка кислорода практически не понижала активности катализатора. После нескольких операций газификации выделившегося углерода активность катализатора даже не

Таблица 27

**Влияние добавки кислорода на зауглероживание катализатора ГИАП-2
при конверсии метано-этановой фракции крекинг-газа**

Объемная скорость 400. Пар : газ = 3,5—4,5

Темпера- тура, °C	C _n H _{2n} в ис- ходном газе, %	O ₂ газ	Время от на- чала опыта, часы	Состав сухого конвертированного газа, % объемн.					α, %	Выделение углерода на катали- заторе	
				CO ₂	CO	H ₂	C _n H _{2n+2}	N ₂			
Опыт 1											
600	~5	0,05	6	12,2	4,8	47,6	28,2	7,2	38	Есть	
600	5	0,10	14	9,6	5,0	39,8	30,6	15,0	32	Нет	
Опыт 2 (катализатор в удлиненной температурной зоне)											
410—800	5,5	0,065	23	10,4	12,4	70,4	1,8	5,0	93	Есть	
440—800	5,5	0,125	28	9,8	13,0	65,7	1,6	9,9	93	Нет	
450—800	7	0,065	47	9,0	14,0	68,6	2,0	5,8	92	Есть	
450—800	8	0,125	61	10,2	12,4	64,8	2,6	10,0	90	»	
450—810	8	0,15	68	10,3	12,7	63,2	3,0	10,8	89	Нет	
450—800	8	0 ¹⁾	69	9,3	14,9	72,8	2,2	0,8	92	Большое	
Газификация углерода воздухом в течение 35 минут											
395—800	8	0 ¹⁾	71	9,7	14,9	74,0	1,0	0,4	96	Большое	
410—800	8	0,125	73	9,5	14,5	64,8	1,4	9,8	95	Есть	
Газификация углерода воздухом в течение 30 мин.											
455—800	10,2 ²⁾	0,15	83	8,8	15,4	60,0	3,8	12,0	86	Есть	
435—800	10,2 ²⁾	0,175	86	8,8	14,2	59,0	3,8	14,2	86	»	
Газификация углерода воздухом в течение 40 мин.											
430—800	~6	0,175	88	10,4	10,4	63,2	1,0	15,0	95	Есть	
Газификация углерода воздухом в течение 1 часа											
430—800	~7	0,23	101 ³⁾	9,4	11,8	59,2	1,4	18,2	94	Нет	
Газификация углерода воздухом в течение 40 мин.											
440—800	~7	0,125	113	9,4	12,6	67,5	1,0	9,5	96	Есть	
420—800	~6,5	0,125 ⁴⁾	118	10,0	14,0	71,4	3,5	1,1	87	»	
Газификация углерода водяным паром											
520—800	8	0,125 ⁴⁾	124	10,6	14,2	73,4	1,0	0,8	96	Есть	
485—800	8	0,125	136	11,2	10,2	66,3	2,8	9,5	88	»	

1) Без добавки воздуха.

2) Крекинг-газ без предварительного выделения углеводородов C₄—C₅.

3) Объемная скорость 300.

4) К газу добавляли чистый кислород.

Таблица 28

Конверсия метано-этановой фракции крекинг-газа с водяным паром
на катализаторе ГИАП-2 при 800° и изменении объемной скорости
и количества водяного пара

Объемная скорость	Пар газ	C_nH_{2n} в ис- ходном газе, %	$\frac{v_K}{v_H}$	τ , сек.	$C_n^K H_{2n}O$, %	Время от начала опыта, часы	Состав сухого конвертирован- ного газа, % объемн.					α , %	Выделение углерода на катали- заторе
							CO ₂	CO	H ₂	C_nH_{2n+2}	N ₂		

Опыт 1

400	4,0	4,8	~5	0,2	36	31	10,8	13,6	74,6	1,0*	0,0	96	Нет
400	4,4	5,9	—	—	—	71	11,8	12,6	74,6	0,9	0,9	96	»
400	4,0	7,1	—	—	—	110	11,2	13,8	74,6	0,4	0,0	98	»
400	4,3	6,5	5,7	0,17	36	133	10,2	13,2	75,0	0,8	0,8	97	»
400	4,1	7,8	—	—	—	155	10,2	14,1	73,9	0,6	1,2	98	»
400	4,0	8,5	~6	0,17	31	170	9,6	15,0	74,6	0,8	0,0	97	»
400	4,0	12,4	6,5	0,15	25	189	8,8	18,0	72,4	0,8	0,0	97	Есть
400	4,6	14,4	~7	0,15	35	199	10,4	15,0	73,6	0,6	0,4	98	»
400	4,2	8,3	—	—	—	214	10,6	13,4	73,6	1,8*	0,6	93	Нет
400	4,1	10,0	—	—	—	266	10,0	14,0	74,4	1,2	0,4	95	»

Продувка воздуха в течение 0,6 часа для регенерации
активности катализатора

400	4,2	3,0	—	—	—	275	11,0	13,0	74,8	0,8	0,4	97	Нет
200	4,0	11,2	—	0,30	—	290	9,6	15,4	74,0	0,6	0,4	98	»
200	4,0	11,2	—	—	—	314	8,4	17,4	73,6	0,2	0,4	99	Незначит.
800	3,8	—	6,9	0,08	25	325	6,6	18,0	73,8	1,2	0,4	95	Нет
800	3,7	—	6,8	0,08	20	333	5,2	20,0	73,2	1,2	0,4	95	»

Опыт 2

400	4,5	—	~5	0,17	35	22	10,0	14,4	73,8	1,0*	0,4	96	Нет
400	4,3	—	—	—	—	73	9,6	15,4	74,0	1,0*	0,0	96	»
400	6,3	5,8	5,2	0,13	50	91	14,2	9,8	73,2	2,4	0,4	91	»
400	6,2	—	—	—	—	102	13,6	9,2	74,6	2,4	0,4	91	»
400	7,6	—	—	—	—	107	15,2	6,8	73,0	4,4	0,6	83	»
400	7,9	—	5,3	0,1	58	115	15,2	7,8	73,8	3,2	0,0	88	»
400	4,2	—	—	—	—	121	10,8	13,2	74,6	1,0	0,4	96	»
400	4,3	—	—	—	—	128	10,6	13,4	74,6	1,0	0,4	96	»
1600	3,5	11,4	5,4	0,05	15	134	9,4	15,2	71,6	3,2	0,6	89	»
1600	3,6	—	—	—	—	150	9,0	14,0	72,6	4,4	0,0	84	»
1600	5,8	—	—	—	—	156	11,4	9,0	72,2	6,4	1,0	76	»
1600	6,6	—	~4	0,03	55	163	12,2	7,4	71,2	8,8	0,4	69	»
1600	3,7	—	—	—	—	167	9,2	12,8	74,6	3,0	0,4	88	»
1600	3,8	—	—	—	—	174	9,2	13,4	74,0	2,8	0,6	89	»

* Недостаточная очистка исходного газа от органической серы.

сколько увеличилась. Это следует объяснить разрыхлением поверхности никеля при многократном окислении — восстановлении его.

Добавка воздуха к смеси крекинг-газа с водяным паром при конверсии в трубчатых печах выгодна только при получении азото-водородной смеси для синтеза аммиака, так как в этом случае устраняется необходимость производства азота другим путем. При получении же водорода для гидрирования добавка воздуха к газопаровой смеси нежелательна из-за значительного увеличения содержания инертных примесей в конечном газе (до 6—12%). Применение вместо воздуха чистого кислорода удорожило бы процесс конверсии и было бы небезопасно для жароупорной стали.

Так как нам не удалось избежать зауглероживания активного катализатора при 400—670°, мы решили обойти это затруднение быстрым нагреванием исходной газопаровой смеси в пустой трубке до 750—800° и при этой температуре осуществлять в присутствии катализатора конверсию углеводородов. Для этой цели был сконструирован конвертор (рис. 20), в газоподводящей трубке которого газопаровая смесь, пропускаемая со средней линейной скоростью около 3 м/сек, и времени пребывания менее 0,05 сек., нагревалась до 800°. Конверсия метанэтановой фракции, содержавшей 6—8% олефинов, при 600 и 700° и в этом конверторе сопровождалась быстрым накоплением углерода, вследствие чего опыты прерыва-

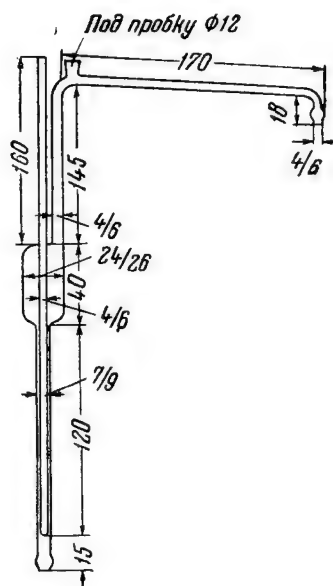


Рис. 20. Реактор из прозрачного кварца.

Таблица 29

Конверсия пирогаза с водяным паром на катализаторе ГИАП-2

Пар : газ $\approx 3,8 : 1$: содержание водяного пара в конечной смеси $\sim 33\%$ объемн.)

Температура, °C	Объемная скорость	τ , сек.	$\frac{r_K}{v_H}$	Состав сухого конвертированного газа, % объемн.					α , %
				CO ₂	CO	H ₂	C _n H _{2n+2}	N ₂	
600	300	—	—	13,8	6,4	73,3	5,1	1,4	—
800	300	0,28	4,8	10,3	15,0	73,7	0,6	0,4	98
800	600	0,13	4,8	9,8	15,0	74,0	0,6	0,6	98
800	1200	0,07	4,6	9,9	16,0	71,0	2,2	0,9	92

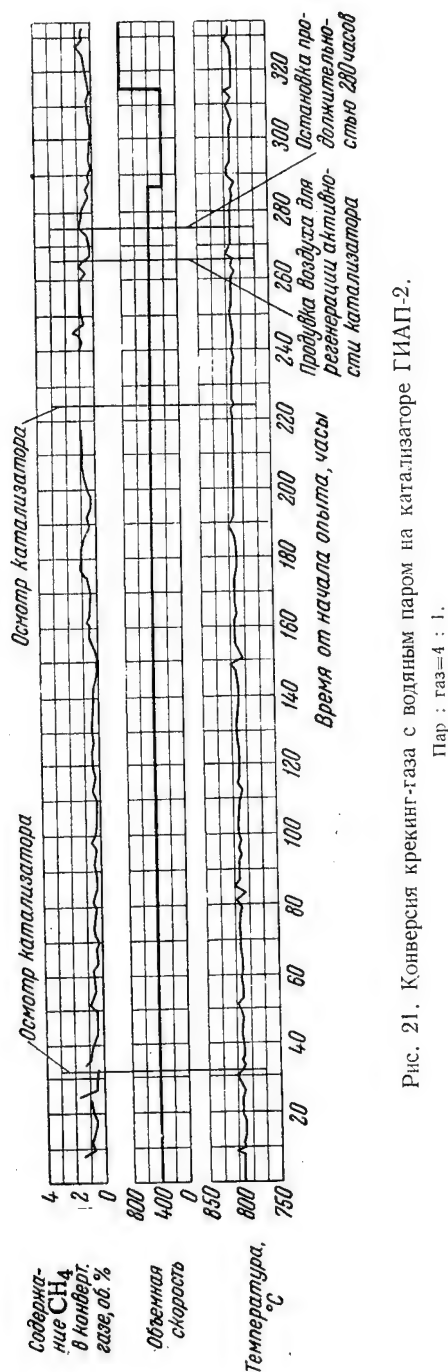


Рис. 21. Конверсия крекинг-газа с водяным паром на катализаторе ГИАП-2.

Пар : газ=4 : 1.

лись соответственно через 5 и 10 час. (табл. 24, опыты 2 и 3). Конверсия же этого газа при 750—800° происходила в этом конвертере без всякого зауглероживания катализатора. Медленное накопление углерода в нижнем слое катализатора началось лишь при повышении исходной концентрации олефинов до 12—15% (например, при пропуске крекинг-газа, из которого предварительно не выделялись углеводороды C_4-C_5); выделившийся при этом углерод быстро газифицировался при возобновлении конверсии газа с 6—8% C_nH_{2n} .

Полное отсутствие углерода при конверсии метано-этановой фракции по этому способу было подтверждено результатами опыта, длившегося 333 часа. В течение этого опыта достигалась высокая степень конверсии углеводородов: в конвертированном газе оставалось при объемной скорости 200 около 0,2—0,6% метана, а при объемной скорости 400—800 около 1,2—1,5% метана (табл. 28 и рис. 21). Распределение температур в конвертере при этом опыте показано графически на рис. 22.

Устранение зауглероживания активного катализатора указанным путем было подтверждено и при конверсии в аналогичных

условиях нефтяного пирогаза, содержавшего 25—27% C_nH_{2n} (табл. 29). Если при 600° интенсивное зауглероживание катализатора заставляло прерывать опыты по конверсии уже через 5 часа, то при 800° конверсия пирогаза с 4 объемами водяного пара протекала без всяких затруднений.

При этом достигалось практически полное разложение углеводородов и в конвертированном газе при объемной скорости 600 оставалось не более 0,2—0,5% метана. Только при объемной скорости 1200 содержание остаточного метана повышалось до 2—2,5%. После опытов длительностью около 35 час. в газоподводящей трубке конвертора и на нижней части слоя катализатора было обнаружено небольшое количество углерода, которое, однако, не мешало прохождению газо-паровой смеси. Выделение углерода было обусловлено, по-видимому, содержанием в пирогазе втрое большего, чем в крекинг-газе, количества олефинов, в том числе около 5% пропилена и бутиленов.

На основании проведенных опытов (табл. 28) нами были установлены следующие оптимальные условия конверсии метано-этановой фракции крекинг-газа при 750—800°: объемная скорость 400 и отношение пар : газ в исходной смеси 4—4,5, что превышает только в 2—2,5 раза теоретически необходимый расход пара. Даже кратковременное уменьшение количества добавляемого пара до 3 объемов на 1 объем метано-этановой фракции приводило к выделению углерода на катализаторе и при 800°.

Исходя из полученных экспериментальных данных, нами был предложен новый способ непрерывной конверсии метано-этановой фракции крекинг-газа, заключающийся сначала в быстром, продолжительностью не более 0,03—0,05 сек., нагреве исходной газо-паровой смеси от 400 до 750° в отсутствие катализатора и в последующей практически полной конверсии углеводородов при 750—800° в присутствии активного катализатора. Достоинством этого способа является возможность осуществления процесса при сравнительно небольшом избытке водяного пара и приемлемых для промышленности объемных скоростях; недостатком — трудность быстрого нагрева газо-паровой смеси от 400 до 750—800° в трубчатых печах существующей конструкции и возможность термического распада олефинов под влиянием некоторых компонентов в составе жароупорных сталей (например, никеля)⁷².

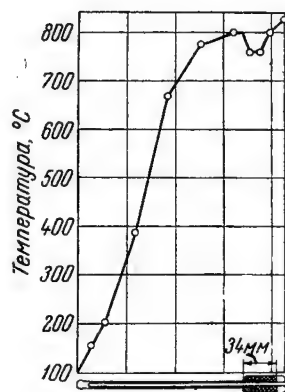


Рис. 22. Распределение температуры в конверторе.
Объемная скорость 400;
пар : газ = 4 : 1.

Это побудило нас продолжить разработку метода конверсии сложных углеводородных газов в направлении подбора катализаторов, уменьшающих скорость пиролиза олефинов до углевода и ускоряющих взаимодействие последнего с водяным паром.

(Окончание см. в Трудах ГИАП, вып. VI)

Литература

1. В. А. Каржавин, ЖХП, 9, № 6, 24 (1932).
2. А. Г. Лейбуш, Диссертация, МХТИ им. Менделеева (1939); А. Г. Лейбуш, Г. Я. Берго, ЖХП, 15, № 5, 41 (1938); ЖПХ, 13, 1003 (1940).
3. А. А. Введенский, Термодинамические расчеты процессов топливной промышленности, Гостоптехиздат, 1949.
4. В. А. Каржавин, И. М. Богуславский, З. М. Смирнова, ЖХП, 10, № 8, 31 (1933).
5. В. А. Каржавин, А. Г. Лейбуш, ЖХП, 11, № 1, 34 (1934).
6. В. А. Каржавин, ЖХП, 11, № 2, 31 (1934).
7. В. А. Каржавин, Н. П. Электронов, Химстрой, № 8, 459 (1935).
8. В. А. Каржавин, А. Г. Лейбуш, В. С. Оленев, Г. Я. Берго, Б. Н. Овчинников, ЖХП, 13, № 3, 139 (1936).
9. В. А. Каржавин, А. Г. Лейбуш, ЖХП, 13, № 8, 455 (1936).
10. А. Г. Лейбуш, см. настоящий выпуск, стр. 86.
11. В. А. Каржавин, А. Г. Лейбуш, Б. Н. Овчинников, Г. А. Маргулис, ЖХП, 11, № 5, 45 (1934).
12. Б. П. Корнилов, А. Г. Лейбуш, Труды ГИАП, вып. III, Госхимиздат, 1954.
13. Б. П. Корнилов, А. Г. Лейбуш, Труды ГИАП, вып. 6, Госхимиздат, 1956.
14. А. Г. Лейбуш, М. А. Людковская, Труды ГИАП, вып. II, Госхимиздат, 1953, стр. 62.
15. Л. Ф. Марек, Д. А. Ган, Каталитическое окисление органических соединений, ОНТИ, 1936, стр. 328—354.
16. В. Waeser, Chem. Fabrik, 12, № 15—16, 189 (1939).
17. Е. В. Раковский, О. А. Буримова, М. Е. Раковский, Химия твердого топлива, 8, № 4, 347 (1937).
18. Е. В. Раковский, Труды МХТИ, вып. 8, Госхимиздат, 1940, стр. 91.
19. Е. В. Раковский, О. А. Буримова, ЖПХ, 14, 449 (1941).
20. N. Danaila, T. Piatkowski, Bull. Sect. Sci. Acad. roum. (Bucarest), 19, 1127 (1937).
21. J. W. Lang, Y. J. Morgan, Ind. Eng. Chem., 27, 937 (1935).
22. D. S. Gryder, D. J. Porter, Ind. Eng. Chem., 29, 667 (1937).
23. Ф. О. Райс, К. К. Райс, Свободные алифатические радикалы, ОНТИ, 1937.
24. А. А. Баландин, М. Н. Марушкин, И. М. Афанасьев, Изв. АН СССР, ОХН, № 1, 79 (1941).
25. К. Эллис, Химия углеводородов нефти и их производных, т. I, ОНТИ, 1936, стр. 317—319.
26. G. Schiller, Chem. Fabrik, 11, № 45—46, 505 (1938).
27. G. Reid, Petroleum Refiner, 11, 449 (1932).
28. Ch. Berthelot, Rev. de chim. ind. sci., 571, 194 (1939); Genie civil., 115, 461 (1939).
29. E. Sellier, Techn. ind. chim., № 284-bis, 5 (1939).
30. D. Brownlie, Ind. Eng. Chem., 30, 1139 (1938).
31. А. Нэш, Д. Хоуэс, Принципы производства и применения моторных топлив, т. I, ОНТИ, 1936, стр. 318.

31. В. Г. Фастовский, *Метан*, Гостоптехиздат, 1947, стр. 108.
32. *Общая химическая технология топлива*, Госхимиздат, 1947, стр. 456—458.
33. И. Б. Раппопорт, *Искусственное жидкое топливо*, т. I, Гостоптехиздат, 1949, стр. 162—168.
34. А. Д. Петров, *Химия моторных топлив*, Изд. АН СССР, 1953.
35. R. M. Reed, *Trans. Am. Inst. Chem. Eng.*, **41**, 453 (1949); **42**, 379 (1946).
36. R. M. Reed, A. Erikson, *Petrol. Proc.*, **3**, 1011 (1948).
37. Р. Гольдштейн, *Химическая переработка нефти*, Издательство, 1952, стр. 32.
38. R. Reitmeier, K. Atwood, H. Bennett, H. Baugh, *Ind. Eng. Chem.*, **40**, 620 (1948).
39. C. Riesz, V. Komarevsky, L. Kane, F. Estes, P. Lurie, *Am. Gas. Assoc. Monthly*, **28**, № 4, 159 (1946); C. Riesz, P. Lurie, J. First, *Am. Gas. Assoc. Monthly*, **30**, № 2, 17 (1948); J. S. Sebastian, C. H. Riesz, *Ind. Eng. Chem.*, **43**, 860 (1951).
40. П. Сабатье, *Катализ в органической химии*, Госхимтехиздат, 1932.
41. А. И. Динцес, А. В. Фрост, *ДАН СССР*, **3**, 510 (1934).
42. А. Ф. Добрянский, *Научные основы крекинга нефти*, ОНТИ, 1935.
43. Г. Эглофф, Р. Э. Шаад, *Разложение и полимеризация углеводородов*, ОНТИ, Химтеорет, 1935.
44. А. Д. Петров, *Успехи химии углеводородов алифатического ряда*, ОНТИ, Химтеорет, 1936.
45. К. Эллис, *Химия углеводородов нефти и их производных*, ОНТИ, т. I, 1936; т. II, 1938.
46. G. Egloff, *The Reactions of pure hydrocarbons*, New York, 1937.
47. А. И. Динцес, *Успехи химии*, **7**, 404 (1938).
48. Ч. Д. Херд, *Пиролиз соединений углерода*, ОНТИ, 1938.
49. А. В. Фрост, *Успехи химии*, **8**, 956 (1939).
50. G. Egloff, J. C. Morell, C. L. Thomas, H. Bloch, *J. Am. Chem. Soc.*, **61**, 3571 (1939).
51. М. Д. Тиличев, *Химия крекинга*, Гостоптехиздат, 1941.
52. С. Н. Обрядчиков, *Химическая переработка углеводородных газов*, Гостоптехиздат, 1946.
53. А. Н. Саханен, *Переработка нефти*, Гостоптехиздат, 1947.
54. П. А. Теснер, И. С. Рафалькес, *ДАН СССР*, **80**, 401 (1951); Е. Я. Рабинович, Т. Д. Снегирева, П. А. Теснер, *ДАН СССР*, **88**, 95 (1953); М. М. Полякова, П. А. Теснер, *ДАН СССР*, **93**, 855 (1953).
55. H. Storch, L. Kassel, *J. Am. Chem. Soc.*, **59**, 1240 (1937).
56. K. Morikawa, W. S. Benedict, H. S. Taylor, *J. Am. Chem. Soc.*, **58**, 1445 (1936); K. Morikawa, W. S. Benedict, H. S. Taylor, *J. Am. Chem. Soc.*, **58**, 1795 (1936); K. Morikawa, N. R. Trenner, H. S. Taylor, *J. Am. Chem. Soc.*, **59**, 1103 (1937).
57. C. Kemball, H. S. Taylor, *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 345 (1948).
58. P. Sabatier, Y. Senderens, *C. r.*, **124**, 616, 1358 (1897); **131**, 267 (1900).
59. М. А. Шполянский, *Нефтяное хозяйство*, № 4, 52 (1952).
60. М. А. Шполянский, А. С. Лихачева, *Зав. лаб.*, **16**, № 12, 1500 (1950).
61. М. А. Шполянский, *Зав. лаб.*, **17**, № 2, 259 (1951); *Труды ГИАП*, вып. IV, Госхимиздат, 1954.
62. М. А. Шполянский, *Зав. лаб.*, **17**, № 5, 530 (1951); **18**, № 2, 254 (1952); **19**, № 2, 237 (1953); **19**, № 10, 1166 (1953).
63. П. В. Пучков, *Химия твердого топлива*, **8**, № 5, 502 (1937).
64. А. И. Тарасов, *Практическое руководство по анализу газов крекинга*, Гостоптехиздат, 1951.
65. Ю. Г. Мамедалиев, В. Кулиев, *ЖПХ*, **13**, 738 (1940).
66. М. А. Шполянский, *ЖПХ*, **23**, 327 (1950).

67. М. А. Шполянский, Нефтяное хозяйство, № 4, 41 (1951).
 68. W. A. В о п е, Н. F. С о w a r d, J. Chem. Soc., **93**, 1216 (1908).
 69. И. И. Т и т а р е н к о, Жидкие нефтяные газы, ОНТИ, Азнефтеиздат, 1937, стр. 293.
 70. М. А. Шполянский, А. Г. Лейбуш, Труды ГИАП, вып. IV, Госхимиздат, 1954.
 71. А. В. Л о з о в о й, М. К. Д ь я к о в а, Гидрогенизация топлива в СССР, Изд. АН СССР, 1940, стр. 88.
 72. С. L. Т h o m a s, G. E g l o f f, J. C. M o r e l l, Ind. Eng. Chem., **31**, 1090 (1939).
-

IV. ОЧИСТКА ГАЗОВ

Кандидат хим. наук Я. Д. ЗЕЛЬВЕНСКИЙ, А. Н. ГРУЗИНЦЕВА

АДСОРБЦИОННАЯ ОЧИСТКА КОКСОВОГО ГАЗА ОТ ОРГАНИЧЕСКИХ СЕРНИСТЫХ СОЕДИНЕНИЙ И ТЯЖЕЛЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

Сообщение второе

ИСПЫТАНИЕ АДСОРБЦИОННОГО МЕТОДА ОЧИСТКИ НА ПРОМЫШЛЕННОМ КОКСОВОМ ГАЗЕ*

1. Задачи и методика экспериментов

На основе результатов, полученных при лабораторных исследованиях¹, были проведены испытания адсорбционного метода очистки промышленного коксового газа.

Опыты проводились** на Губахинском коксохимическом заводе, вырабатывающем газ с высоким содержанием сернистых соединений.

В качестве адсорбента был принят гранулированный активированный уголь марки АР-З.

В задачу этой части работы входило:

1. Проверить достигаемую степень очистки коксового газа от органических сернистых соединений и бензольных углеводородов и уточнить рекомендуемый режим работы адсорбционной установки.

2. Проверить емкость активированного угля.

3. Получить данные о накоплении на активированном угле нерегенерируемых (т. е. не удаляемых при паровой регенерации угля) соединений в условиях полной и частичной очистки коксового газа от сероводорода.

Указанные задачи могли быть решены на модельной установке небольшого масштаба. Схема модельной установки для испытания адсорбционной очистки губахинского коксового газа изображена на рис. 1.

* Сообщение первое опубликовано в Трудах ГИАП, вып. III, 1954.

** В работе участвовали старшие лаборанты И. В. Дедова и Т. А. Калугина.

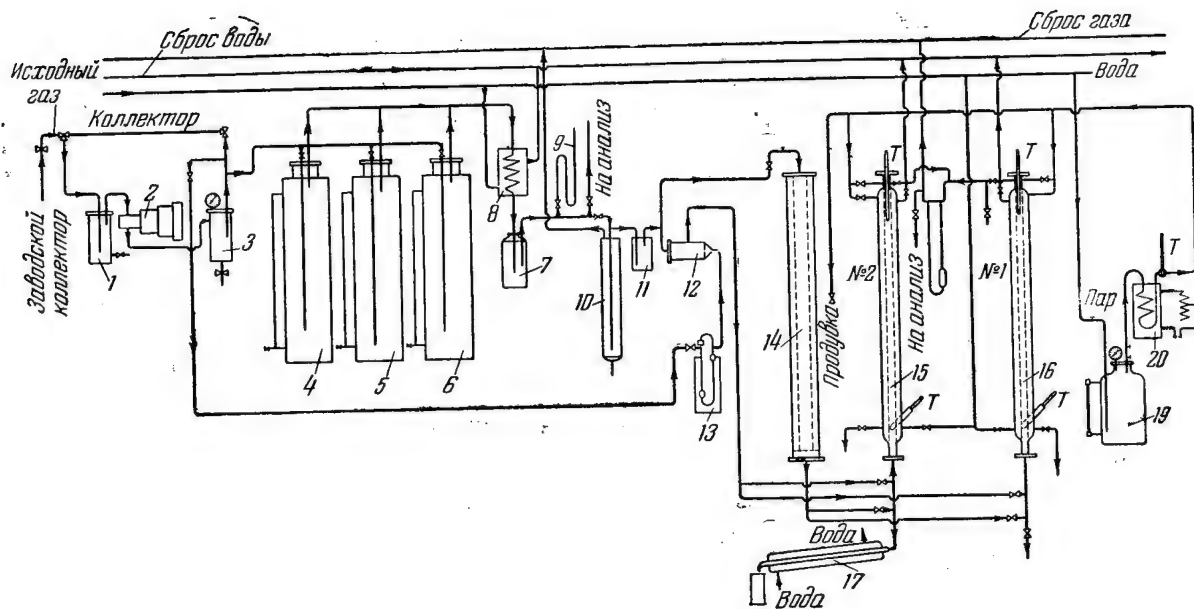


Рис. 1. Схема модельной установки:

1—водоотделитель; 2—компрессор; 3—маслоотделитель; 4, 5, 6—промыватели с раствором щелочи; 7—брызгоуловитель; 8—холодильник; 9—манометр; 10—маностат; 11—ватный фильтр; 12—смеситель; 13—реометр сырого газа; 14—очиститель газа для сушки адсорбента; 15, 16—адсорберы; 17—конденсатор; 18—реометр; 19—парообразователь; 20—пароперегреватель.

Газ из заводского коллектора обратного коксового газа с помощью компрессора подавался для очистки от сероводорода в один из трех промывателей, заполненных 20%-ным раствором едкого натра.

Каждый промыватель вмещал около 30 л щелочного раствора; промыватели периодически переключались и перезаряжались свежим раствором, что позволяло обеспечивать полную очистку коксового газа от сероводорода.

При проведении опытов с газом, содержащим заданное количество сероводорода, к потоку очищенного газа добавлялось некоторое количество сырого газа, отбираемого до очистителей (см. рис. 1).

После очистки газ проходил водяной холодильник-конденсатор, где охлаждался до 15° , и далее через брызгоуловитель, ватный фильтр и маностат поступал в опытный адсорбер с активированным углем.

Адсорбер емкостью 1 л представлял собой трубу из нержавеющей стали диаметром 30 мм и длиной 1500 мм, снабженную рубашкой; для охлаждения угля через рубашку проходила вода, а во время фазы регенерации пропусклся пар.

Для замера температуры сверху и снизу адсорбера были устроены термометрические карманы. Адсорбер был снабжен также необходимой коммуникацией для подачи острого (через уголь) и глухого (через рубашку) пара в период регенерации угля, для подачи очищенного газа в период сушки и охлаждения угля и для отвода продуктов регенерации.

Газ проходил через адсорбер снизу вверх, пар в период регенерации подавался в обратном направлении.

Установка (см. рис. 1) включала также очиститель с активированным углем емкостью 10 л для очистки газа в период сушки адсорбера.

Необходимый для регенерации водяной пар получался в специальном парообразователе и перегревался в электроперегревателе. Количество пара, пропущенного через уголь, замерялось по объему полученного конденсата.

Регулировка потоков газа и пара производилась с помощью системы кранов и вентиляей.

Количество газа, проходящего через установку, замерялось диафрагменным реометром, расположенным на выходе из адсорбера.

Выходящий газ распределялся на несколько потоков для анализа.

В соответствии с поставленными задачами производились следующие анализы коксового газа до и после адсорбера:

1. Определение общего содержания органических сернистых соединений, тиофена и сероводорода.

2. Определение количества бензольных углеводородов и суммы непредельных углеводородов.

Общее содержание органической серы определялось методом окисления газа избытком воздуха в кварцевой трубке при температуре 750° с последующим улавливанием и окислением SO_2 перекисью водорода до серной кислоты, которая титровалась раствором щелочи².

Определение содержания тиофена в газе основано на количественном поглощении его из коксового газа концентрированной серной кислотой. При этом содержание других органических сернистых соединений остается без изменения^{3,4}. Содержание тиофена в газе рассчитывается по разности результатов определений органической серы до и после промывки серной кислотой.

Этот метод нельзя признать вполне удовлетворительным, так как результат, получаемый как разность чисел более высокого порядка, имеет тот же порядок, что и возможная ошибка определения, и поэтому является неточным. Однако более надежная методика определения тиофена в промышленном коксовом газе нам неизвестна (описанный в литературе колориметрический метод определения тиофена для промышленного газа не может быть применен).

Определение содержания бензольных углеводородов в коксовом газе производилось общепринятым методом поглощения активированным углем⁵. Метод состоит в следующем: через трубку с активированным углем пропускается определенное количество коксового газа, после чего поглощенный бензол отгоняется перегретым паром, конденсируется и собирается в градуированную бюретку. Зная объем конденсата и количество пропущенного газа, рассчитывают содержание бензола в коксовом газе в г/м³.

Прибор, применявшийся нами для отгонки бензола из патрона с активированным углем, отличался от стандартных приборов типа Каттвинкеля или Гофера, применяемых коксохимиками⁵. Трубка с активированным углем помещалась в вертикальную трубчатую электрическую печь. Пар, получаемый в колбе-парообразователе, поступал в змеевик, находящийся в той же электропечи, перегревался до 200° и затем проходил сверху вниз через слой угля в трубке, увлекая с собою десорбируемый бензол. Смесь паров конденсировалась в водяном холодильнике, углеводородный конденсат отделялся и собирался в градуированную бюретку как обычно.

Определение суммы непредельных углеводородов производилось с помощью стандартного аппарата для волюметрического газового анализа системы ГИАП⁶ по убыли объема в результате поглощения непредельных углеводородов раствором окиси ртути в серной кислоте.

В адсорбер для испытаний загружался промышленный образец активированного угля марки АР-3, имевший следующий ситовой состав, в %:

Более 4 мм	6,4	2—3 мм	. .	4,4
3—4 мм	. . 88,0	1—2 мм	. .	1,2

При диаметре адсорбера 30 мм и высоте слоя угля 1200 мм объем загруженного угля составлял около 1 л. Вес загрузки угля АР-3 составлял 530—543 г.

На описанной модельной установке были проведены две серии опытов: первая с коксовым газом, полностью очищенным от сероводорода, и вторая—с коксовым газом, содержащим около 500 мг/м³ сероводорода.

Первая серия опытов включает в себя 10, а вторая—9 полных циклов, проведенных с одной загрузкой активированного угля.

Один полный цикл состоит из трех периодов: 1) адсорбции (очистки газа), 2) регенерации угля, 3) сушки и охлаждения угля.

Температура угля в период адсорбции поддерживалась на уровне от 18 до 20° путем циркуляции воды через рубашку. Содержание влаги в поступающем коксовом газе колебалось от 12 до 17 г/м³.

Через адсорбер пропусклось 500 л/час коксового газа, что соответствует объемной скорости 500 и линейной скорости около 0,17 м/сек.

С момента начала опыта одновременно производились систематические анализы газа до и после адсорбера, как указано выше, на содержание общей органической серы, тиофена, бензольных углеводородов, суммы непредельных соединений и влаги.

Период адсорбции заканчивался после появления устанавливаемого анализом проскока бензола в газе за слоем угля.

Регенерация угля производилась путем пропаривания в том же адсорбере перегретым водяным паром. Пар из парообразователя, пройдя перегреватель, поступал как непосредственно через слой регенерируемого угля, так и в рубашку адсорбера.

Водяной пар вместе с парами десорбированных из угля углеводородов снизу адсорбера поступал в холодильник-конденсатор и в виде конденсата собирался в приемнике.

Окончание периода регенерации устанавливалось визуально по прекращению образования маслянистых пятен на поверхности конденсата. Обычно регенерация продолжалась 2,5—3 часа при расходе пара в среднем 0,5 кг/час.

Сушка угля после регенерации в первой серии опытов производилась воздухом. Температура в период сушки поддерживалась около 80—90° путем подачи пара в рубашку адсорбера.

Однако, учитывая возможность нежелательных окислительных процессов, в следующих опытах сушку угля производили очищенным коксовым газом.

2. Очистка коксового газа от тяжелых углеводородов

Из обратного коксового газа, наряду с бензолом, выделяется гамма тяжелых углеводородов, способных удерживаться углем при принятом режиме работы адсорбционной установки. Поэтому следует иметь в виду условность употребляемых терминов—очистка от «бензола» или даже от «бензольных углеводородов».

Состав углеводородов обратного коксового газа Губахинского завода отличается особой сложностью и разнообразием.

В табл. 1 приведены результаты разгонки конденсата, десорбированного из патрона с активированным углем при анализе на содержание «бензола» в газе. Разгонка проведена на стеклянной колонке с эффективностью около 20 теоретических тарелок.

Таблица 1

Разгонка конденсата, десорбированного из активированного угля

Температура, °С	Доля фракции, % объемн.	Температура, °С	Доля фракции, % объемн.
Ниже 40	8	75—80	7,2
40—55	6	80—85	6,4
55—65	10,8	85—110	7,2
65—70	19,2	110—140	6,4
70—75	8,8	выше 140	20,0

Данные табл. 1 показывают, что конденсат, выделяемый активированным углем из губахинского обратного коксового газа, является смесью различных углеводородов, кипящей в широких пределах. Поэтому в дальнейшем при обсуждении результатов будет правильнее под очисткой газа от бензола подразумевать очистку газа от тяжелых углеводородов (кипящих выше 40°).

Содержание бензола в обратном коксовом газе в период проведения опытов по нашим анализам колебалось от 6,5 до 14,5 г/м³.

В табл. 2 и 3 приведены данные, характеризующие работу адсорбционной установки по очистке обратного коксового газа от тяжелых углеводородов без сероводорода в очищаемом газе и при содержании сероводорода, равном 500 мг/м³ в расчете на серу.

Для каждого цикла приводится количество адсорбированных углеводородов, выраженное в процентах от веса угля. Эти величины соответствуют практически полной очистке газа от бензола, так как рассчитаны за период до проскока, т. е. до появления в газе за углем минимальных количеств углеводородов, обнаруживаемых сорбционным анализом.

Данные, приведенные в табл. 2 и 3, рассчитаны как по результатам аналитического определения бензола в газе и времени работы угля до проскока, так и по количеству конденсата, собираемого во время регенерации угля паром.

Следует указать, что полного совпадения величин, рассчитанных этими двумя методами, не должно быть, так как газ пропустили через уголь некоторое время после проскока бензола. С

Таблица 2

Насыщение угля углеводородами за период до проскока бензола

№ цикла	Концентрация бензола в газе, г/м ³	Время до проскока бензола, часы	Адсорбировано углеводородов до проскока		Получено конденсата при регенерации	
			г	% от веса угля	г	% от веса угля
1	7,5	17	63,0	11,7	76,5	14,1
2	7,3	17,5	64,0	11,8	76,5	14,1
3	10,6	14	74,2	13,7	75,5	13,9
4	7,8	17	66,0	12,1	69,5	12,8
5	9,9	13	64,2	11,9	63,0	11,5
6	11,0	13	71,5	13,2	64,5	11,9
7	11,4	15	85,5	16,0	57,7	10,6
8	8,2	12	49,0	9,0	61,1	11,2
9	8,9	12	53,3	10,0	64,5	11,9
10	6,5	12	38,7	7,2	—	—
Среднее	8,8	14,3	63	11,6	67,4	12,4

Таблица 3

Насыщение угля углеводородами за время работы до проскока бензола в присутствии 500 мг/м³ сероводорода в газе

№ цикла	Концентрация бензола в газе, г/м ³	Время до проскока, часы	Адсорбировано углеводородов		Получено углеводородов при регенерации	
			г	% от веса угля	г	% от веса угля
1	7,5	16,0	59,7	11,3	85,5	16,4
2	7,1	16,0	57,0	10,7	63,6	12,0
3	7,8	16,0	62,0	11,7	63,6	12,0
4	11,3	10,5	58,8	11,3	82,6	15,6
5	10,1	12,5	63,6	12,0	61,0	11,5
6	10,7	12,5	66,8	12,5	69,6	13,1
7	11,9	12,2	71,5	13,4	73,0	13,7
8	14,4	11,0	79,5	15,0	64,0	12,1
9	12,8	11,0	73,0	13,7	—	—
Среднее	10,4	13,1	65,7	12,4	—	12,9

другой стороны, в процессе регенерации вследствие недостаточности охлаждения, происходили потери углеводородов.

Среднее содержание бензола в газе за период первой серии опытов (табл. 2) составило 8,8 г/м³, а за период второй серии (табл. 3) 10,4 г/м³.

Как показывают данные табл. 2 и 3, работа угля на протяжении 10 циклов первой серии и 9 циклов второй серии опытов характеризуется относительной стабильностью.

Закономерного снижения емкости угля от цикла к циклу на протяжении 10 циклов не наблюдалось. Среднее насыщение угля углеводородами за один цикл в первой серии опытов составило 11,6% от веса угля, а средняя длительность фазы адсорбции (время до проскока) 14,3 часа.

Результаты второй серии опытов с газом, содержащим 500 мг/м³ сероводорода, получились практически идентичными с результатами серии опытов на чистом газе.

Среднее насыщение угля за цикл во второй серии опытов составило 12,4% от веса угля, а средняя длительность периода адсорбции 13,1 часа (некоторое увеличение среднего насыщения по сравнению с первой серией следует отнести за счет более высокого содержания углеводородов в газе—10,4 г/м³ вместо 8,8 г/м³).

Вероятно, накопление на угле нерегенерируемых соединений (в том числе накопление серы) на протяжении 10 циклов во второй серии опытов (см. ниже) незначительно отражается на показателях отдельного цикла.

В связи с этим необходимо указать, что по литературным данным срок службы одной загрузки угля на установках для извлечения бензола из прямого коксового газа составляет от 600 до 1600 циклов¹.

Содержание непредельных углеводородов в Губахинском коксовом газе за период испытаний выражалось довольно устойчивой цифрой в пределах 3,3—3,9% объемн.

Проскок этиленовых углеводородов постоянно наблюдался вскоре после начала цикла. На адсорбционной установке практически не происходит очистки от летучих непредельных углеводородов.

3. Очистка от сернистых соединений

Содержание тиофена в обратном коксовом газе в период проведения опытов составляло не более 100 мг/м³ (кратковременно до 150 мг/м³) в расчете на серу.

Общее содержание органических сернистых соединений колебалось в расчете на серу в пределах 960—1200 мг/м³.

На рис. 2 изображен типичный график изменения суммарного содержания органических сернистых соединений и тиофена в газе в течение периода адсорбции (по данным анализов за один из циклов первой серии опытов).

Анализы очищенного коксового газа, как правило, показывали полное отсутствие тиофена вплоть до момента проскока бензола, что находится в полном согласии с результатами проведенных ранее лабораторных опытов¹.

Следовательно, в промышленных условиях при режиме адсорбционной установки, рассчитанном на удаление бензольных углеводородов, гарантируется также полнота очистки газа от тиофена.

Наблюдавшаяся картина изменения содержания суммы органических сернистых соединений в газе на протяжении фазы адсорбции позволяет различать два периода.

Содержание суммы органических сернистых соединений в газе после адсорбера на протяжении первого периода, как видно из рис. 2, составляло примерно постоянную величину $150\text{--}200\text{ мг/м}^3$, что соответствует приблизительно 20% от содержания органической серы в исходном газе. Очевидно, что это количество органической серы в газе после адсорбера нужно целиком отнести за счет сероокси углерода, которая представляет собой летучее и плохо сорбируемое соединение.

По имеющимся аналитическим данным³, доля COS в составе органической серы Губахинского коксового газа в среднем равняется 20%, что хорошо согласуется с вышеуказанной величиной остаточного содержания органической серы в газе после адсорбера.

С некоторого момента работы угля начинался второй период, характеризующийся быстрым нарастанием содержания органической серы в очищенном газе до максимума, более чем в два раза превышающего количество серы в исходном газе, после чего наступало постепенное снижение до первоначального содержания в исходном газе (см. рис. 2).

Такая картина изменения содержания органической серы в очищенном газе наблюдалась во всех циклах обеих проведенных серий опытов. Наступление второго периода, т. е. начало резкого увеличения содержания органической серы в очищенном газе сверх небольшой постоянной величины, характерной для первого периода, отмечалось обычно через 7—9 час. после начала сорбции.

К этому времени уголь успевал поглотить 6,5—7% бензольных углеводородов (от веса угля).

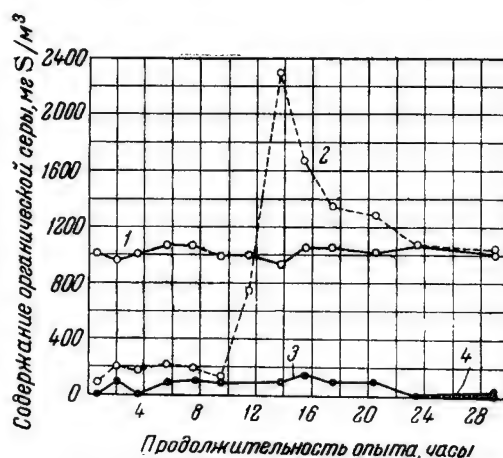


Рис. 2. Изменение содержания сернистых соединений в газе в течение периода адсорбции:

1—сумма органических сернистых соединений в газе до угля; 2—сумма органических сернистых соединений в газе после угля; 3—содержание тиофена в газе до угля; 4—содержание тиофена в газе после угля.

Описанный второй период, очевидно, начинается с проскока сероуглерода, который адсорбируется хуже бензольных углеводородов и поэтому насыщает уголь значительно быстрее. Далее наступает вытеснение сорбированного сероуглерода продвигающимся фронтом адсорбции тяжелых углеводородов, сорбирующихся лучше сероуглерода. При этом увеличивается содержание органических сернистых соединений в очищенном газе сверх их концентрации в исходном газе.

Фронт адсорбции тиофена, как следует из результатов лабораторного исследования, продвигается следом за адсорбционной волной бензола, вследствие чего, как уже указано, до момента проскока бензола в очищенном газе не обнаруживается тиофена.

На основании изложенного очевидно, что изменением режима адсорбционной установки, а именно сокращением длительности фазы адсорбции до начала нарастания содержания органической серы в очищенном газе (т. е. до проскока сероуглерода) можно достигнуть очистки не только от тиофена и тяжелых углеводородов, но и от 75—80% органических сернистых соединений.

При таком режиме насыщение угля бензольными углеводородами будет составлять 6,5—7% от веса угля вместо 11—12% (табл. 2 и 3), достигаемых при режиме, рассчитанном на удаление только бензола и тиофена (т. е. при длительности фазы адсорбции—до проскока бензола).

В табл. 4 приведено количество органической серы, удерживаемое углем марки АР-3 за первый период при степени очистки от органической серы около 80%.

Таблица 4

Адсорбция органических сернистых соединений за период до проскока сероуглерода в первой серии опытов

№ цикла	Содержание орган. серы в исходном газе, мг/м ³	Время до проскока сероуглерода, часы	Количество органической серы, адсорбированное за этот период в расчете на серу	
			г	% от веса угля
1	985	11	4,48	0,83
2	940	10	3,99	0,74
3	1000	9	3,90	0,72
4	970	8	3,12	0,58
5	1100	8	3,28	0,61
6	1000	8	2,81	0,52
7	1030	7	2,71	0,50
8	1460	5	1,90	0,35
9	—	7	—	—
10	1160	7	2,62	0,48
Среднее	1070	7,8	3,31	0,61

За 10 циклов первой серии опытов средняя величина насыщения угля органическими сернистыми соединениями за период до проскока сероуглерода составляет 0,6% от веса угля в расчете на серу.

В табл. 5 приведены аналогичные данные о количестве органической серы, задержанной углем до начала увеличения ее содержания в очищенном газе, полученные за 9 циклов второй серии опытов с коксовым газом, содержащим 500 мг/м³ сероводорода (в расчете на серу).

Таблица 5

Адсорбция органических сернистых соединений за период до проскока сероуглерода при очистке коксового газа, содержащего сероводород

№ цикла	Содержание органической серы в исходном газе, мг/м ³	Время до проскока сероуглерода, часы	Количество органической серы, адсорбированное углем в расчете на серу	
			г	% от веса угля
1	1050	7	3,240	0,61
2	962	9	3,405	0,64
3	1200	9	3,720	0,70
4	1245	7	3,750	0,52
5	1090	7	3,085	0,58
6	1130	7	3,120	0,59
7	1080	7	2,860	0,54
8	1160	7	2,870	0,54
9	1080	5	2,055	0,39
Среднее		7,2		0,57

Среднее значение насыщения угля органическими сернистыми соединениями во второй серии опытов—0,57% от веса угля—практически совпадает со средней величиной, полученной в опытах с газом, не содержащим сероводорода.

Таким образом, адсорбционная установка может обеспечить очистку коксового газа от всех органических сернистых соединений кроме сероокиси углерода, т. е. примерно на 80%, при накоплении на угле этих соединений в количестве до 0,6% от веса угля, считая на серу.

При содержании органической серы в газе 1000 мг/м³, объемной скорости 500 и насыпном весе угля 540 г/л указанной величине соответствует длительность фазы адсорбции около 8 час. Одновременно газ полностью очищается от бензольных углеводородов при накоплении последних на угле в количестве 6—7% от веса угля.

Этот вариант режима адсорбционной установки требует увеличения числа операций регенерации угля (и, следовательно,

расхода пара) примерно в 1,7 раза по сравнению с режимом работы до проскока бензола. Удлинение периода адсорбции вызывает вытеснение сероуглерода, адсорбированного на угле, вследствие чего количество органической серы, задержанное углем до момента проскока бензола, составляет только 30—35% от количества органической серы в пропущенном газе.

Во второй серии опытов, проводившейся с коксовым газом, содержащим сероводород, дополнительно определялась концентрация H_2S в газе до и после адсорбера. Это позволяет подсчитать количество серы, задерживаемой углем за счет содержащегося в газе сероводорода (табл. 6).

Адсорбция сероводорода на активированном угле в присутствии тяжелых углеводородов, очевидно, очень невелика. Однако сероводород может задерживаться углем не только за счет процесса физической адсорбции, но и благодаря окислению до элементарной серы присутствующим в коксовом газе кислородом.

Процесс окисления сероводорода на активированном угле подробно изучен⁷; известно, что он ускоряется в присутствии небольших количеств аммиака, причем можно полностью очистить газ от сероводорода.

Полученные данные показали, что этот процесс действительно идет в условиях адсорбционной очистки коксового газа.

В табл. 6 приведены значения степени очистки коксового газа от сероводорода в среднем за каждый цикл второй серии опытов.

Таблица 6

Степень поглощения сероводорода активированным углем по циклам			
№ цикла	Степень поглощения H_2S , %	№ цикла	Степень поглощения H_2S , %
1	100	6	68
2	100	7	83
3	100	8	82
4	94	9	74
5	98		
		Среднее	88,5

В первых трех циклах сероводород полностью задерживался углем. В циклах 4 и 5 через несколько часов после начала опыта был обнаружен проскок сероводорода и его содержание в очищенном газе к концу фазы адсорбции в цикле 4 достигло $100 \text{ мг } S/\text{м}^3$, а в цикле 5— $40 \text{ мг } S/\text{м}^3$.

В следующих четырех циклах (6, 7, 8, 9) сероводород появился в газе за слоем угля через 30—40 мин., концентрация его постепенно возрастала

примерно до $150\text{—}200 \text{ мг } S/\text{м}^3$, после чего медленно снижалась в течение следующих 8—9 час. работы до $50 \text{ мг } S/\text{м}^3$.

В среднем за проведенные 9 циклов количество сероводорода, задержанное углем, составило 88,5% от количества сероводорода, содержавшегося в газе, пропущенном через адсорбер. При концентрации сероводорода в коксовом газе во второй серии опытов $500\text{—}550 \text{ мг}/\text{м}^3$ (в расчете на серу) количество серы, задержанное углем за 9 циклов работы, составило 6,3% от веса загрузки угля.

Аналитическое определение содержания серы в угле после опытов дало ту же цифру (см. ниже табл. 7) Следовательно, сероводород задерживается углем в виде продуктов, которые не удаляются при паровой регенерации.

4. Накопление на угле недесорбируемых веществ и влияние неполной очистки коксового газа от сероводорода

Одним из важных вопросов работы адсорбционной установки на коксовом газе является срок службы активированного угля, определяемый падением его активности вследствие накопления на угле нелетучих веществ, не удаляющихся при регенерации. Эти вещества являются продуктами осмоления и полимеризации непредельных углеводородов, адсорбируемых углем⁸.

В частности, как уже указано, представлял интерес вопрос о влиянии сероводорода на срок службы угля. Установление срока службы активированного угля возможно лишь в итоге достаточно длительной эксплуатации адсорбционной установки, так что описанные выше опыты не могли решить эту задачу. Однако результаты проведенных испытаний адсорбционного метода на заводском газе позволяют получить ряд интересных данных, характеризующих накопление на активированном угле недесорбируемых соединений.

Как видно из приведенных выше таблиц, сравнение полученных показателей отдельных циклов не дает возможности установить картину закономерного изменения активности угля за период 10 последовательных циклов. Это объясняется тем, что на протяжении 10 циклов, т. е. примерно 150 час. работы угля под газом, эффект накопления недесорбируемых веществ при большой высоте слоя угля сказывался в незначительных размерах, которые при невысокой точности заводских опытов не могли быть надежно зафиксированы.

Поэтому для получения данных о накоплении недесорбируемых соединений мы провели дополнительные анализы и испытания угля, проработавшего в течение 10 циклов, в нашей модельной установке.

Анализ угля после второй серии опытов, проведенной с коксовым газом, содержащим 500—550 мг/м³ сероводорода, позволяют получить данные о влиянии сероводорода.

Показателем, характеризующим накопление в активированном угле веществ, которые не удаляются в процессе паровой регенерации, является изменение насыпного веса угля.

Естественно, что накопление в угле недесорбируемых продуктов не идет равномерно по всей высоте слоя угля.

Поэтому из нашего опытного адсорбера были отобраны пробы угля в трех местах по высоте слоя: 1) на входе газа, 2) на середине слоя угля и 3) на выходе газа.

Пробы угля были подвергнуты тщательному пропариванию при 150°, после чего определялся насыпной вес и содержание серы. Результаты измерения насыпного веса регенерированного угля АР-3 после первой и второй серий опытов с губахинским коксовым газом приведены в табл. 7.

Таблица 7

Накопление на угле недесорбируемых веществ после 9—10 циклов работы на губахинском коксовом газе

Место отбора пробы угля	Насыпной вес регенерированного угля, г/л	Влажность угля, %	Насыпной вес в расчете на сухой уголь, г/л	Количество недесорбируемых веществ, % от веса угля	Количество общей серы, % от веса угля
Коксовый газ без сероводорода (1-я серия опытов)					
Вход газа . . .	684	2,00	670	24,0	0,64
Середина . . .	594	1,84	583	8,0	0,41
Выход газа . .	562	2,07	551	2,0	0,4
В среднем по всей загрузке угля				10,0	0,4
Коксовый газ, содержащий 500—550 мг/м³ сероводорода (2-я серия опытов)					
Вход газа . . .	729	2,14	714	32,2	16,4
Середина . . .	598	0,03	598	10,7	4,4
Выход газа . .	582	1,40	573	6,1	1,7
В среднем по всей загрузке угля				14,0	6,3

Как видно из полученных данных, за 10 циклов работы на коксовом газе, не содержащем сероводорода, количество недесорбируемых соединений, накопившееся в лобовом слое угля, составляло 24%* от веса самого угля, а за 9 циклов работы на газе, содержащем 500—550 мг/м³ сероводорода,—более 32%.

Примерное распределение недесорбируемых веществ по высоте слоя угля показано на рис. 3 (кривая 1 относится к углю после серии опытов с коксовым газом, содержащим сероводород, кривая 2 относится к углю после опытов без сероводорода).

Рассчитанное по этим кривым количество накопившихся недесорбируемых веществ в среднем для всего слоя угля составляет 14% при работе на коксовом газе, содержащем сероводород, и 10% в случае отсутствия сероводорода.

Таким образом, присутствие в коксовом газе 500—550 мг/м³ сероводорода существенно усиливает накопление на угле недесорбируемых соединений и, следовательно, сокращает срок службы угля.

* Эта цифра возможно преувеличена вследствие того, что в первой серии опытов сушка угля производилась воздухом, который мог способствовать развитию процессов осмоления.

Пробы угля после заводских опытов подвергались анализу на содержание серы.

Определение общего содержания серы производилось методом Эшка. Результаты анализов, за вычетом содержания серы в свежем угле марки АР-3 (не бывшем в употреблении), составляющего 0,46%, приведены в табл. 7, а также на рис. 3 (кривые 3 и 4).

Накопление серы в угле, проработавшем 9 циклов на газе, содержащем $500\text{--}550\text{ мг/м}^3$ сероводорода, в лобовом слое доходит до 16,4% от веса угля, тогда как уголь после пропускания газа, очищенного от сероводорода, содержит в тех же условиях только 0,64% серы.

В среднем для всего слоя угля накопление серы, рассчитанное по результатам анализа отработанного угля, составляет 6,3%; это совпадает с величиной, вычисленной на основании анализов газа до и после адсорбера (см. стр. 204).

Следовательно, принятый способ паровой регенерации угля не обеспечивает освобождение его от серы в тех ее формах, которые образуются за счет фиксации сероводорода.

После 10 циклов работы на газе, полностью очищенном от сероводорода, в угле накопилось в среднем 0,4% серы, в том числе в лобовом слое 0,64%. Следовательно, регенерация угля паром обеспечивает удаление основного количества серы, задержанной углем в форме органических сернистых соединений.

В пробах угля после серии опытов с коксовым газом, содержащим сероводород, помимо анализа на общую серу, определялось содержание элементарной серы, которое производилось путем экстрагирования проб угля сероуглеродом в аппарат Сокслета с последующим взвешиванием серы, остающейся после испарения сероуглерода.

Для контроля производилось также определение количества серы, остающейся в угле после экстракции, методом Эшка. Сумма остаточной и элементарной серы хорошо балансировалась с результатами анализа на общее содержание серы.

Содержание элементарной серы после серии опытов с сероводородом в лобовом слое угля оказалось равным 6,4% от веса угля, что составляет 39% от общего содержания серы в этом слое,

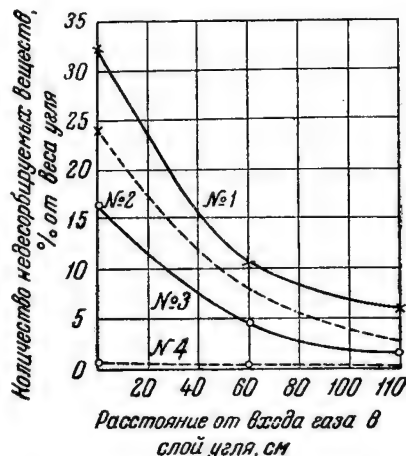


Рис. 3. Распределение недесорбируемых веществ по высоте слоя:

1—общее количество адсорбированных веществ в угле после опытов с H_2S ; 2—то же после опытов без H_2S ; 3—содержание серы в угле после опытов с H_2S ; 4—то же после опытов без H_2S .

а в замыкающем слое угля—0,43%, что составляет 25% от общего содержания серы в слое.

Приведенные выше данные (табл. 7) показывают, что при очистке газа, содержащего сероводород, сера составляет примерно половину общего количества накапливающихся на угле недесорбируемых веществ.

Иначе говоря, присутствие в коксовом газе 500—550 мг/м³ сероводорода увеличивает накопление недесорбируемых веществ не менее чем в два раза.

Для того чтобы получить данные о влиянии установленного накопления недесорбируемых веществ на емкость активированного угля, были проведены лабораторные испытания проб угля из лобового слоя после опытов с губахинским газом. Параллельно для сравнения испытывался одинаковый по объему образец угля марки АР-3, не бывший в употреблении. Испытания проводились при обычных принятых нами условиях—температуре 25°, влажности газа 75%, концентрации бензола 4000 мг/м³ и тиюфена 350 мг/м³.

Результаты испытаний приведены в табл. 8.

Таблица 8

Влияние накопления недесорбируемых веществ на емкость активированного угля по бензолу

Характеристика образца угля	Навеска угля, г	Вес адсорбированного бензола, г	Вес адсорбированного тиюфена, г	Емкость по бензолу, % от веса угля
Уголь марки АР-3, не бывший в употреблении	8,5	1,380	0,034	16,3
Уголь марки АР-3 из лобового слоя после 9 циклов работы на коксовом газе, содержащем 500—550 мг/м ³ сероводорода	11,6	0,183	0,018	2,08*

* Рассчитано по отношению к весу «чистого» угля, т. е. за вычетом веса накопившихся на угле недесорбируемых соединений.

Как видно из полученных данных, количество бензола, адсорбированного пробой угля после 9 циклов работы на коксовом газе, содержащем сероводород, в 7,5 раза меньше по сравнению с емкостью свежего угля.

Таким образом, изложенные выше результаты изучения процесса регенерации активированного угля свидетельствуют о вредном влиянии сероводорода. Поэтому следует рекомендовать предварительную полную очистку коксового газа от сероводорода как условие, обеспечивающее увеличение срока службы активированного угля.

Выводы

1. Проведено испытание адсорбционного метода очистки от тяжелых углеводородов и органических сернистых соединений активированным углем на обратном коксовом газе Губахинского завода в масштабе модельной установки.

Содержание тяжелых углеводородов в газе за период испытаний составляло в среднем $9-10 \text{ г/м}^3$. Общее содержание органических сернистых соединений колебалось в пределах $960-1200 \text{ мг/м}^3$, в том числе не более $100-150 \text{ мг/м}^3$ тиофена в расчете на серу.

2. Проведенные испытания подтвердили, что адсорбционный метод очистки активированным углем марки АР может обеспечить удаление из коксового газа углеводородов, кипящих выше 40° , и 80% органических сернистых соединений (сероокись углерода углем не задерживается).

Величина достигаемой степени очистки от органической серы зависит от режима адсорбционной установки.

3. Предложены два варианта режима адсорбционной установки.

По первому варианту фаза адсорбции длится до проскока бензола, что дает полную очистку газа от тяжелых углеводородов и тиофена, но при этом удаляется только $1/3$ общего содержания органических сернистых соединений. Последнее обстоятельство связано с тем, что проскок сероуглерода наступает значительно раньше, чем бензола и тиофена, после чего наблюдается вытеснение адсорбированного углем сероуглерода лучше сорбирующимися углеводородами.

По данным опытов, проведенных на Губахинском газе, при указанном варианте режима насыщение угля углеводородами в среднем за один цикл составило 12% от исходного веса угля, что при объемной скорости 500 соответствует длительности фазы адсорбции 13—14 час.

4. Второй вариант режима: фаза адсорбции длится до проскока сероуглерода, что дает полную очистку от тяжелых углеводородов, тиофена и сероуглерода, т. е. 80% очистки от общего количества органической серы. При этом варианте, по данным опытов на Губахинском газе, активированный уголь адсорбирует углеводороды в количестве 6—7% от своего первоначального веса и органическую серу—0,6% (в расчете на серу), что при объемной скорости 500 соответствует длительности фазы адсорбции 8 час.

Таким образом, при втором режиме для условий Губахинского коксового газа увеличивается число операций регенерации угля и, следовательно, расход пара примерно на 70% по сравнению с первым вариантом.

5. Общее содержание непредельных углеводородов C_nH_{2n} в Губахинском обратном коксовом газе за период испытаний колебалось в пределах 3,3—3,9% (объемных). Адсорбционная установка не дает сколько-нибудь существенной очистки газа от этих углеводородов.

Подтверждена пригодность для адсорбционной очистки коксового газа гранулированного активированного угля марки АР-3, рекомендованного на основании лабораторных испытаний.

6. За 10 циклов работы на коксовом газе, полностью очищенном от сероводорода, в угле накопилось 0,4% серы. Следовательно, принятый способ регенерации угля паром обеспечивает удаление основного количества серы, задержанной углем в форме органических сернистых соединений.

7. При работе адсорбционной установки на газе, содержащем 500—550 мг/м³ сероводорода, углем задерживалось в среднем за 9 циклов 88,5% сероводородной серы, причем образующиеся на угле продукты в процессе регенерации не удаляются.

Накопление серы в угле после 9 циклов работы с газом, содержащим сероводород, составило в среднем 6,3%, в том числе в лобовом слое 16,4% от веса угля. При этом общее количество недесорбируемых веществ, накопившееся в лобовом слое, составило 32,2% от веса угля.

Присутствие в коксовом газе 500—550 мг/м³ сероводорода увеличивает накопление на угле недесорбируемых веществ в два раза.

8. Испытание угля из лобового слоя после 9 циклов работы с газом, содержащим сероводород, показало, что его емкость по бензолу в 7,5 раз ниже, чем свежего угля.

Таким образом, во избежание преждевременного осмоления угля и необходимости его частой замены, коксовый газ должен быть освобожден от сероводорода.

9. Результаты настоящей работы с использованием опыта эксплуатации адсорбционных установок для извлечения бензола, представляют достаточную основу для проектирования и промышленного освоения адсорбционного метода тонкой очистки коксового газа для химической переработки.

Литература

1. Я. Д. Зельвенский, А. Н. Грузинцева, Труды ГИАП, вып. III, Госхимиздат, 1954.
2. А. А. Ильинская, Л. М. Канторович, Зав. лаб. 13, № 1, 29 (1947); Труды ГИАП, вып. I, Госхимиздат, 1953, стр. 269.
3. Ф. М. Раппопорт, Труды ГИАП, вып. I, Госхимиздат, 1953, стр. 275.
4. C. Riesz, C. Wohlbeg, Proc. Am. Gas Assoc. Tech. Sec. 1943, p. 259.
5. Л. Д. Глузман, И. И. Эдельман, Контроль коксохимического производства, Металлургиздат, 1946.
6. М. А. Шполянский, Зав. лаб., 17, № 5, 530 (1951).
7. Я. Д. Зельвенский, А. Е. Волков, Труды ГИАП, вып. I, Госхимиздат, 1953.
8. H. Fellman, Monatsbulletin Schweiz. Verein Gas und Wasserfachmann, 20, № 5, 71 (1940); № 6, 87 (1940); № 7, 102 (1940).

Кандидат хим. наук Я. Д. ЗЕЛЬВЕНСКИЙ, С. Ю. ГЕРЧИКОВА

**ОЧИСТКА ГАЗОВ
ОТ ОРГАНИЧЕСКИХ СЕРНИСТЫХ СОЕДИНЕНИЙ
ПОГЛОТИТЕЛЯМИ НА ОСНОВЕ ОКИСИ ЦИНКА**

Сообщение третье

РЕГЕНЕРАЦИЯ ОТРАБОТАННЫХ ПОГЛОТИТЕЛЕЙ

Поглотители на основе окиси цинка отличаются высокой серо-емкостью. Тем не менее продолжительность процесса поглощения сернистых соединений, при очистке газа с относительно высоким содержанием последних и объемной скорости 500—1000 об/об. в час, ограничивается 1000—3000 час. По истечении этого срока возникает необходимость в замене отработанного поглотителя или в его регенерации.

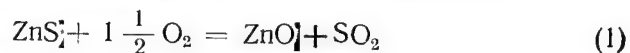
Очевидно, что возможность регенерации и повторного использования поглотителя является весьма желательной.

Задача регенерации сводится к выделению серы из отработанного поглотителя в таких условиях, которые обеспечивают сохранение прочности и восстановление первоначальной активности материала.

Как указывалось в предыдущих сообщениях¹, в результате поглощения сернистых соединений окись цинка превращается в сульфид. Каких-либо других продуктов в заметных количествах не обнаружено.

Следовательно, процесс регенерации отработанного поглотителя должен сводиться к обратному превращению ZnS в ZnO .

Превращение сульфида цинка в окись, как известно, достигается путем обжига и является процессом, который осуществляется в больших промышленных масштабах в металлургии



Для полного выделения серы в металлургии реакция (1) проводится при высокой температуре; пониженная температура способствует образованию сульфата^{2, 3}. При пирометаллургическом способе получения цинка температура обжига сульфидных руд лежит в интервале 800—900° или даже повышается до 1200—1300° для агломерации продукта обжига. Максимальная температура обжига

снижается до 750—800° при электролитическом способе получения цинка, причем в огарке содержится 3—4% ZnSO_4 .

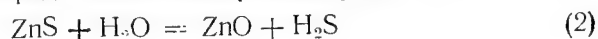
По литературным данным^{2,3} температура начала обжига для чистого ZnS в зависимости от величины зерна лежит между 647 и 810°.

Между тем, как установлено нами ранее¹, наиболее активные и сероёмкие образцы окиси цинка получаются при 350—400°, а нагрев окиси цинка при температуре выше 550—600° резко понижает ее эффективность как поглотителя сернистых соединений.

Кроме того, высокие температуры либо исключали возможность проведения регенерации в самом очистном аппарате без выгрузки поглотителя, либо заставили бы повысить требования к термостойкости аппаратуры.

Таким образом, условия превращения ZnS в ZnO , принятые в практике металлургии и рекомендуемые в литературе, для процесса регенерации отработанного поглотителя являются неприемлемыми.

Достаточно простым был бы способ регенерации, основанный на разложении сульфида водяным паром по реакции



Однако термодинамические расчеты показывают, что в интересующем нас температурном интервале реакция (2) слева направо практически не идет. Как будет показано ниже, этот вывод подтверждается экспериментальными данными.

Поэтому авторы поставили перед собой задачу разработать режим проведения процесса регенерации отработанного поглотителя, основанного на реакции (1), в таких условиях, которые обеспечивали бы полное выделение серы без значительного понижения активности и сероёмкости поглотителя.

Методика эксперимента*

Опыты по регенерации отработанных поглотителей проводились на лабораторной установке (рис. 1).

Образец, подлежащий регенерации, загружался в кварцевую трубку 1 диаметром 25 мм слоем высотой от 10 до 150 мм на подкладку из кусочков кварца.

Кварцевая трубка помещалась для нагрева в электрическую печь 2 с таким расчетом, чтобы образец находился в зоне приблизительно постоянной температуры.

Сверху в трубку вводились три термопары 5 в тонких кварцевых чехлах. Горячий спай одной из термопар находился в самом низу, второй—примерно в середине и третий—в верхней части слоя поглотителя. Кроме того, еще одна термопара находилась

* В работе принимали участие сотрудники ГИАП лаборанты А. В. Герасимова, Р. Н. Прошина и Л. А. Пушкарёва.

в печи на наружной стенке трубки. Для проведения регенерации в кварцевую трубку с образцом подавалось дутье—воздух или его смесь с азотом или водяным паром.

Количество поступающих на регенерацию азота и воздуха замерялось соответствующими реометрами. Постоянство давления газов обеспечивалось установкой маностатов 9.

Пар получался в колбе 7, снабженной электрокипятильником, и поступал в печь по обогреваемой линии. Расход пара замерялся по объему собираемого конденсата.

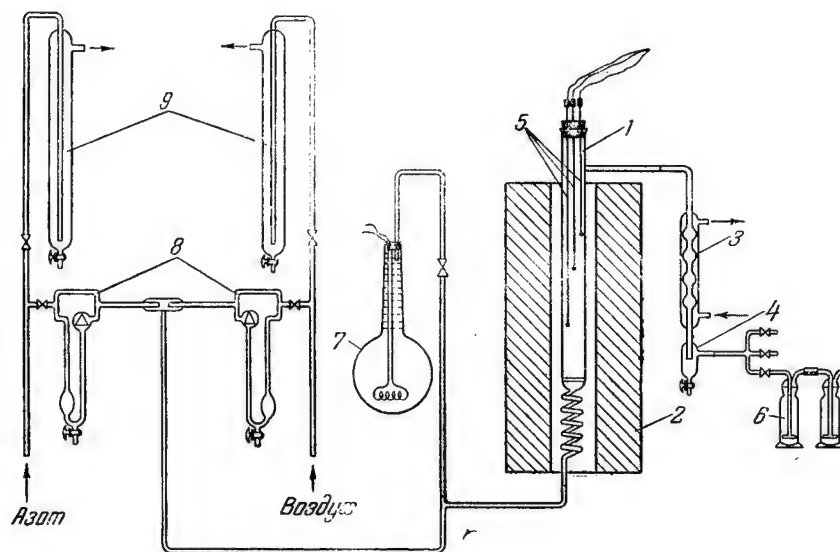


Рис. 1. Схема установки для регенерации поглотителя:

1— кварцевая реакционная трубка; 2 — электропечь; 3—холодильник; 4—ловушка; 5—термометр; 6—поглотительная склянка с перекисью водорода; 7—колба с электрокипятильником; 8—реометр; 9—маностат.

Дутье, т. е. азото-воздушная или паро-воздушная смесь заданного состава, поступало для подогрева в змеевик, расположенный в нижней части печи, и далее в кварцевую трубку с регенерируемым образцом.

Газы, выходящие из трубки, охлаждались в водяном холодильнике 3 и пропускались через поглотительные склянки 6 с нейтральным раствором перекиси водорода. Образовавшийся при регенерации сернистый газ здесь улавливался и окислялся до серной кислоты. Титрование содержимого поглотительного сосуда щелочью позволяло рассчитать количество выделившейся серы.

Поглотительные склянки с перекисью водорода сменяли и титровали каждый час, что давало возможность следить за динамикой выделения серы.

Регенерированный образец подвергался контрольному анализу на содержание сульфидной и сульфатной серы. Испытание активности и сероемкости регенерированных образцов поглотителя производилось с азото-водородной смесью, содержащей сероуглерод, на описанной ранее¹ установке.

Регенерации подвергались различные образцы отработанных поглотителей с содержанием серы от 20 до 33%.

Большую часть образцов насыщали серой при 400° путем длительного пропускания азото-водородной смеси, содержащей 800—900 мг/м³ серы в виде сероуглерода.

Насыщение серой некоторых образцов производилось ускоренным методом путем обработки поглотителя при 400° парами сероуглерода в циркуляционной установке.

Влияние температуры на скорость регенерации

Учитывая вредное влияние высоких температур на свойства поглотителя, необходимо было выяснить область минимальных температур, при которых возможно достаточно полное выделение

серы из отработанного поглотителя по реакции (1).

Для этого была проведена серия опытов по регенерации поглотителя при различных температурах (от 475 до 600°). В каждом из этих опытов через одинаковую небольшую навеску отработанного поглотителя № 2* в виде кусочков размером 1,5—2,5 мм с содержанием 20% серы пропускался воздух со скоростью 70 л/час.

На рис. 2 представлена динамика выделения серы (в % от содержания серы в исходном образце) при температурах 475, 500, 550 и 600°.

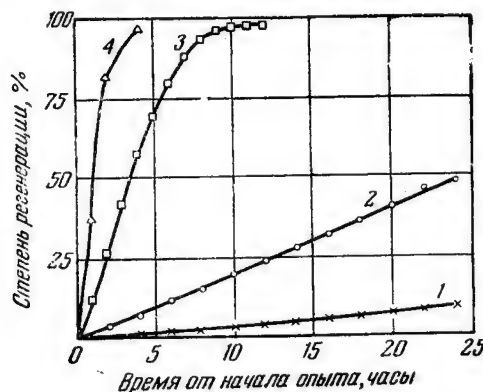


Рис. 2. Влияние температуры на динамику выделения серы из отработанного поглотителя № 2 при регенерации воздухом:

1—температура регенерации 475°; 2—температура регенерации 500°; 3—температура регенерации 550°; 4—температура регенерации 600°.

В табл. 1 приведены данные о продолжительности процесса регенерации поглотителя воздухом при различных температурах до выделения 95% исходного количества серы в указанных условиях опытов.

Как видно из полученных данных, окисление отработанного поглотителя воздухом с выделением SO₂ протекает уже при 475°,

* См. предыдущие сообщения¹.

хотя скорость выделения серы при этой температуре еще очень мала. Повышение температуры до 500° ускоряет реакцию более чем в 5 раз. При температуре 550° процесс регенерации воздухом идет достаточно быстро: 98,5% серы может быть выделено в условиях наших опытов за 12 час. Высокая степень выделения серы показывает, что в изученном интервале температур практически не происходит сульфатизации цинка. Этот факт подтвержден прямым анализом регенерированных поглотителей, в которых обнаружен сульфат в количестве от 0,3 до 1,8% (см. табл. 8).

Как видно из рис. 1, начальные участки кривых регенерации являются приблизительно прямолинейными. Это значит, что при данной температуре в первый период регенерации скорость выделения серы остается примерно постоянной. Лишь после того, как выделится более 50—60% от исходного содержания серы, наблюдается замедление процесса, прогрессирующее по мере уменьшения остаточного содержания серы.

Такой характер изменения скорости выделения серы наблюдается также и в опытах по регенерации азото-воздушной смесью, содержащей 1,3 и 5% кислорода, при температуре 550° (табл. 2).

Таблица 2

Скорость выделения серы при регенерации отработанного поглотителя № 2 азото-воздушной смесью при 550°

Время от начала опыта, часы	Количество выделившейся серы* в 1 час		Степень регенерации, %	Время от начала опыта, часы	Количество выделившейся серы** в 1 час		Степень регенерации, %
	мг	% от начального содержания серы			мг	% от начального содержания серы	
3	24,3	6,1	14,3	3	34,5	8,7	21,9
4	24,3	6,1	20,5	4	37,3	9,4	31,5
5	28,2	7,1	27,7	5	38,6	9,7	41,3
6	25,8	6,5	34,3	6	37,4	9,4	50,9
8	24,9	6,3	49,2	8	30,2	7,6	66,8
9	23,6	5,9	55,3	11	20,3	5,1	85,2
12	20,1	5,0	72,0	14	11,0	2,8	96,0
15	14,7	3,7	84,5	17	3,4	0,85	100,4
18	9,05	2,3	93,0				
21	3,45	0,9	97,1				
24	1,2	0,3	98,3				

* Содержание O_2 в азото-воздушной смеси 3,1%.

** Содержание O_2 в азото-воздушной смеси 5%.

Это позволяет среднюю скорость выделения серы в первый период регенерации, когда эта скорость остается примерно постоянной, использовать как характерную величину. Назовем ее «скоростью регенерации» и будем выражать в % в час от исходного количества серы в образце.

Зависимость скорости регенерации от температуры при дутье азото-воздушной смесью с содержанием 2% кислорода для двух различных образцов отработанного поглотителя № 13* приведена на рис. 3.

Как видно из рисунка, при температуре ниже 500° скорость реакции незначительна: с повышением температуры от 500 до 550° выделение серы ускоряется более чем в 5 раз; еще более резко ускорение процесса наблюдается в интервале температур 550—600°.

Аналогичные результаты отмечены выше по данным регенерации образцов поглотителя № 2 воздухом.

На основании приведенных выше результатов нижним пределом температурного режима регенерации следует считать 500°; при температуре до 550° регенерация может быть проведена с достаточной для практических целей скоростью.

При оценке требований к величине скорости процесса регенерации следует иметь в виду, что рекомендуемые поглотители, благодаря своей высокой сероёмкости, обеспечивают большую длительность

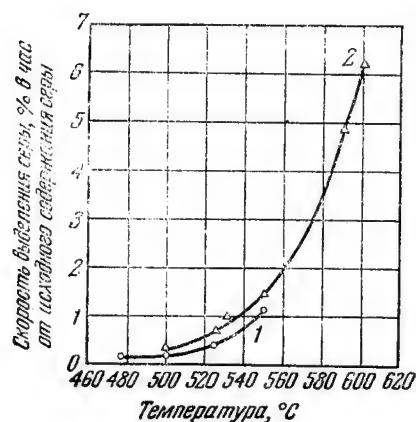


Рис. 3. Влияние температуры на скорость выделения серы при регенерации отработанных поглотителей № 13 азото-воздушной смесью с содержанием кислорода 2%:

1 — смесь таблетированного и формованного поглотителя; 2 — то же, ускоренно-насыщенная.

непрерывной работы. Для проведения регенерации можно располагать промежутком времени, измеряемым сотнями часов.

Для того чтобы выяснить допустимый верхний предел температурного режима регенерации, образцы поглотителей, регенерированных при различной температуре, испытывались для очистки азото-водородной смеси от сероуглерода.

Условия испытаний: температура 400°, объемная скорость 2000 и 1000 об./об. в час при высоте слоя поглотителя соответственно 10 и 20 см.

Полученные результаты представлены в табл. 3 и на рис. 4.

* См. предыдущие сообщения¹.

Таблица 5

Сероемкость свежего и регенерированных образцов поглотителя № 13

Наименование поглотителя	Сероемкость	
	% от веса исходного поглотителя	г/л поглотителя
Свежий образец из опытных партий промышленного изготовления	31,2	425
То же, после регенерации азото-воздушной смесью при 500—550°	30,0	408
То же, после регенерации азото-воздушной смесью при 500—600°	25,0	360

Если регенерация при температуре до 550° вызывает небольшое снижение активности и сероемкости поглотителя № 13 по сравнению со свежим образцом, то повышение температуры регенерации до 600° связано с дальнейшим более резким падением активности и сероемкости поглотителя. Поэтому желательно, чтобы в процессе регенерации поглотитель не нагревался выше 550°.

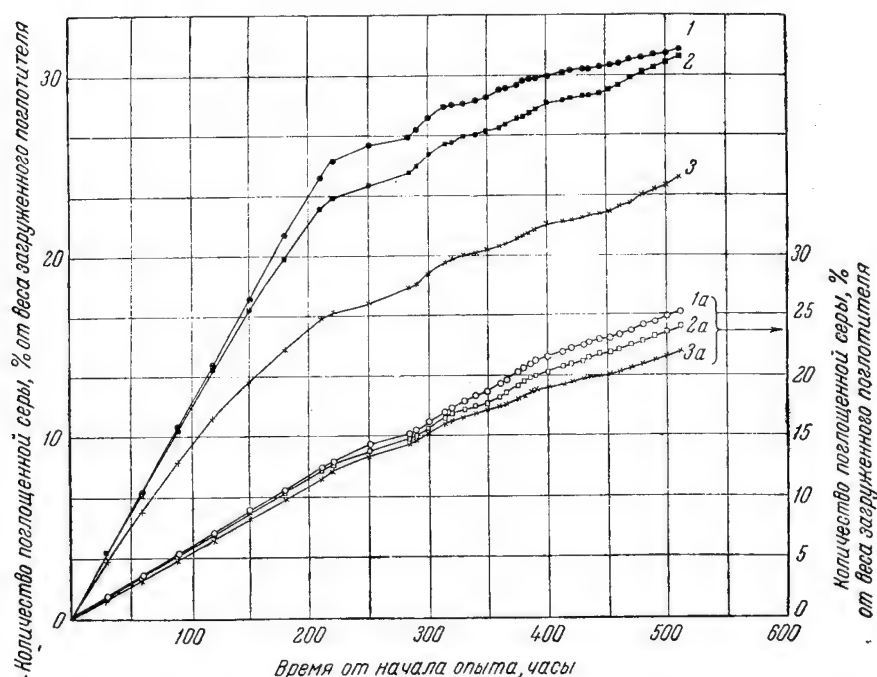


Рис. 4. Динамика накопления серы свежим и регенерированными поглотителями в процессе очистки газа от сероуглерода:

1—свежий поглотитель, слой 10 см; 1а—свежий поглотитель, слой 20 см; 2—регенерированный паро-азото-воздушной смесью, слой 10 см; 2а—регенерированный паро-азото-воздушной смесью, слой 20 см; 3—регенерированный с перегревом до 600°, слой 10 см; 3а—регенерированный с перегревом до 600°, слой 20 см.

Вредное влияние нагрева на свойства поглотителя, видимо, связано с изменением его структуры (см. ниже).

Таким образом, регенерация отработанного поглотителя на основе окиси цинка должна проводиться в интервале температур $500\text{--}550^\circ$. При этом обеспечивается достаточная скорость процесса и возможность почти полного выделения серы при минимальном изменении поглотителя, ведущем к снижению его сероёмкости и активности.

Влияние состава и скорости дутья на процесс регенерации

Следующая серия опытов по регенерации была проведена при постоянной температуре 550° и меняющейся концентрации кислорода в дутье (смесь воздуха с азотом) от 1 до 21%. В остальных условиях регенерации были такими же, как в первой серии.

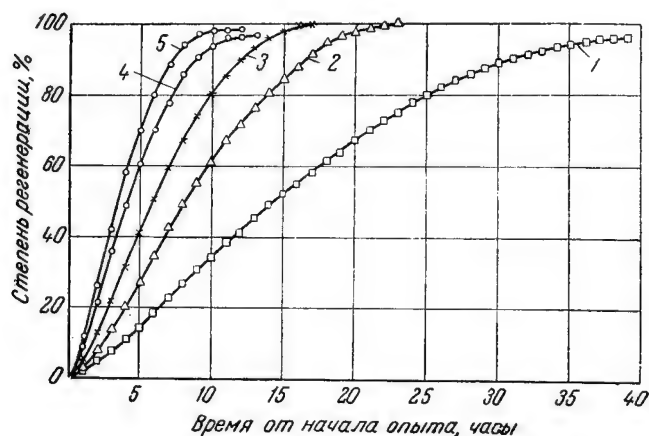


Рис. 5. Динамика регенерации отработанного поглотителя № 2 при различной концентрации кислорода в дутье:

1—концентрация кислорода 1%; 2—концентрация кислорода 3%; 3—концентрация кислорода 5%; 4—концентрация кислорода 10%; 5—концентрация кислорода 20,8% (воздух).

Динамика выделения серы из отработанного поглотителя при различном содержании кислорода в дутье показана на рис. 5.

Как видно из полученных данных, окисление сульфида цинка с выделением серы в виде SO_2 при 550° идет с достаточно большой скоростью при малых концентрациях кислорода в дутье. Так, при концентрации кислорода 1% процесс регенерации заканчивается за 38—40 час. Повышение содержания кислорода в дутье, естественно, ускоряет выделение серы (см. рис. 5); при этом изменение концентрации кислорода в интервале 10—20% очень незначительно влияет на скорость процесса.

При всех изученных условиях достигалась высокая степень выделения серы, образование сульфата в заметных количествах не наблюдалось.

Как и в предыдущей серии опытов, на протяжении первого периода регенерации скорость реакции остается приблизительно одинаковой.

На рис. 6 представлена зависимость скорости регенерации от концентрации кислорода в дутье.

Легко показать, что скорость реакции в интервале от 0 до 10% кислорода пропорциональна квадратному корню из концентрации кислорода, т. е. порядок реакции (1) по кислороду близок к 0,5 (кривая 2 на рис. 6).

Для выяснения возможности и целесообразности использования водяного пара в составе дутья были проведены опыты по регенерации отработанного поглотителя паром и паро-воздушной смесью.

При пропускании через отработанный поглотитель водяного пара (не содержащего кислорода) при 500—550° происходит выделение лишь очень незначительного количества серы в виде сероводорода

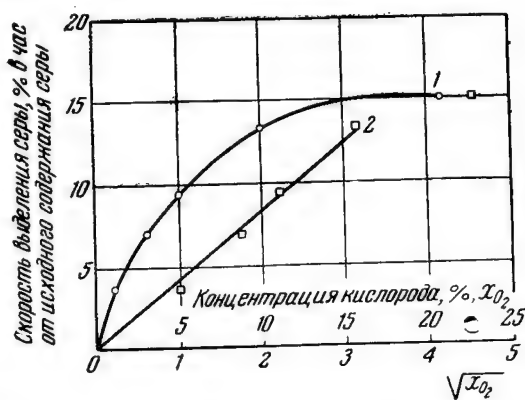
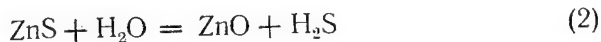


Рис. 6. Влияние концентрации кислорода на скорость регенерации поглотителя № 2:
1—верхняя шкала абсцисс; 2—нижняя шкала абсцисс.



Регенерация паро-воздушной смесью в рекомендуемом интервале температур 500—550° идет вполне успешно, обеспечивая практически полное выделение серы.

В табл. 4 приведены данные о скорости выделения серы из одинаковых образцов поглотителя № 13 при температуре 548° в начальный период регенерации азото-воздушной и паро-воздушной смесью с содержанием кислорода в обоих случаях 1%.

Данные табл. 4 показывают, что присутствие в составе дутья водяного пара заметно ускоряет выделение серы из отработанного поглотителя.

Аналогичные результаты получены в опытах, проведенных с менее активным поглотителем № 2.

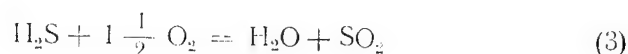
Увеличение скорости выделения серы в присутствии водяного пара можно объяснить тем, что наряду с основной реакцией (1)

Таблица 4

Влияние водяного пара на скорость регенерации поглотителя при температуре 548°. Содержание кислорода в дутье 1%

Регенерация паро-воздушной смесью				Регенерация азото-воздушной смесью			
время от начала опыта, часы	количество выделившейся серы в час		степень регенерации, %	время от начала опыта, часы	количество выделившейся серы в час		степень регенерации, %
	мг	% от исходного содержания серы			мг	% от исходного содержания серы	
7	415	1,17	3,7	7	256	0,74	5,9
8	445	1,25	5,0	8	244	0,70	6,6
9	415	1,17	6,1	9	256	0,74	7,4
10	445	1,25	7,4	10	249	0,72	8,1
11	403	1,13	8,5	11	236	0,68	8,8
12	505	1,42	9,9	12	249	0,72	9,5
17	436	1,23	17,0	13	261	0,75	10,2
18	511	1,44	18,4	15	236	0,68	12,3

протекает реакция (2), продукт которой—сероводород—в присутствии кислорода превращается в SO_2 :



Хотя реакция (2) при 500—550°, как указано выше, протекает в незначительной степени, однако окисление сероводорода по реакции (3) сдвигает равновесие (2) вправо и таким образом образуется дополнительное количество SO_2 .

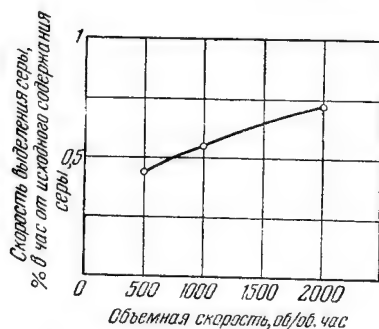


Рис. 7. Влияние объемной скорости дутья на скорость выделения серы (температура 550°, содержание O_2 —0,9%).

Зависимость скорости регенерации от объема подаваемого дутья (азото-воздушная смесь) при 550° представлена на рис. 7. Опыты проведенные с высотой слоя поглотителя 95 мм. Увеличение объемной скорости дутья в интервале до 2000 об/об. в час несколько ускоряет процесс регенерации.

Очевидно, нецелесообразно применять объемные скорости дутья менее 500—1000 об/об. в час. Как будет показано ниже, увеличение скорости дутья позволяет соответственно сократить длительность регенерации.

Влияние свойств поглотителя на процесс регенерации

Сделанные наблюдения показали, что скорость выделения серы из различных образцов отработанного поглотителя в одних и тех же условиях не одинакова (см. рис. 3).

Динамика регенерации поглотителей № 2 и 13 азото-воздушной смесью с содержанием кислорода 3% при 550° приведена на рис. 8. Сравнение кривых рис. 8 показывает, что скорость регенерации более активного поглотителя № 13 с насыпным весом 1,6 кг/л значительно выше скорости регенерации менее активного поглотителя № 2 с насыпным весом 2,0 кг/л.

Таким образом, скорость регенерации зависит не только от температуры и состава дутья, но и от свойств поглотителя.

Для выяснения влияния величины зерна поглотителя на динамику и полноту регенерации были проведены в одинаковых условиях опыты по регенерации одного и того же образца поглотителя № 13 двух размеров: 5×5 мм (в виде таблеток) и 1,5—2,5 мм (дробленые таблетки). Регенерация проводилась в соответствии с рекомендуемым режимом (см. ниже) азото-воздушной смесью с содержанием кислорода от 0,6 до 20% при 550° в течение 121—125 час., ли-

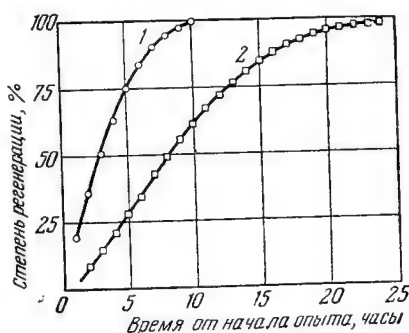


Рис. 8 Динамика регенерации различных поглотителей:

1 — поглотитель № 13; 2 — поглотитель № 2.

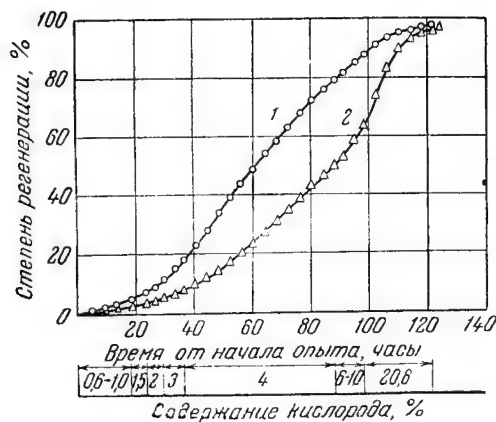


Рис. 9. Влияние размера поглотителя № 13 на динамику регенерации:

1 — дробленый поглотитель; 2 — таблетки диаметром 5 мм, высотой 5 мм.

нейная скорость азото-воздушной смеси составляла 0,11 м/сек.

Из рис. 9 видно, что в первой половине периода регенерации скорость выделения серы из дробленого поглотителя превышает скорость выделения серы из таблеток. Однако во второй половине периода регенерации при повышенном содержании кислорода в дутье скорость выделения серы из таблеток резко увеличивается, и к концу опыта степень реге-

нерации таблеток и дробленого поглотителя становится примерно одинаковой.

Кроме описанных выше опытов, для проверки влияния размера поглотителя на полноту регенерации были проведены опыты, в которых в слой дробленого материала размером 1,5—2,5 мм были заложены целые таблетки и цилиндрики формованного поглотителя. Таким образом, поглотитель разного размера подвергался регенерации в одинаковых условиях.

В табл. 5 приведены результаты определений серы в поглотителе различных размеров, регенерированном в одинаковых условиях.

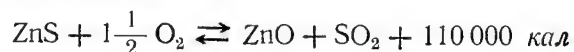
Как видно из полученных данных, остаточное содержание серы в таблетках и в формованном поглотителе не превышает содержания серы в дробленом поглотителе меньшего размера.

Следовательно, таблетки размером 5×5 мм и формованный поглотитель размером 4×4 мм при рекомендуемом режиме процесса регенерируются столь же полно, как и дробленый материал.

Рекомендуемый режим регенерации

Соблюдение рекомендуемого температурного режима регенерации (500—550°) осложняется тем, что процесс является сильно экзотермичным.

Тепловой эффект окисления сульфида цинка кислородом до ZnO и SO₂, вычисленный по теплотам образования¹, составляет 110 000 кал на атом серы*



Выделяющееся тепло повышает температуру, что вызывает ускорение реакции и, следовательно, выделение еще больших количеств тепла и т. д.

Таким образом, неконтролируемый процесс окисления сульфида цинка может привести к перегреву поглотителя. И действительно, в опытах по регенерации активного поглотителя при температурах около 550° и достаточном содержании кислорода мы неоднократно отмечали переход к такому бурному протеканию реакции, которое вызывает резкий скачок температуры и падение активности регенерированного поглотителя.

Поэтому необходимо рассмотреть условия, которые позволяют надежно управлять процессом регенерации и избежать опасности перегрева поглотителя.

Если v —часовой объем дутья,

x —количество прореагировавшего кислорода в %,

0,33—теплоемкость газа,

* В обеих книгах Лоскутова² ошибочно указана та же величина теплового эффекта реакции на 2 атома серы.

Таблица 5

Результаты определения серы до и после регенерации поглотителя № 13 различных размеров

Форма поглотителя	Размер поглотителя, мм	Насыпной вес поглотителя, г/л		Содержание серы, % от веса поглотителя				Продолжительность регенерации, часы	Примечание
		до регенерации	после регенерации	до регенерации		после регенерации			
				сульфидной	сульфатной	сульфидной	сульфатной		
Таблетированный	Ø 5, h5	1,95	1,75	27,9	0,4	0,1	2,0	125	Совместная регенерация
Дробленый в виде зерен неправильной формы . .	1,5—2,5	1,83	1,62	27,9	0,4	0,13	2,0	121	
Таблетированный	Ø 5 h2,5—3,5	1,74	—	27,9	—	0,4	1,66	124	
Формованный*	Ø 4, h4	1,44	—	30,6	—	0,45	1,66	124	
Дробленый в виде зерен неправильной формы . .	1,5—2,5	1,45	1,36	27,9	—	0,54	1,66	124	
Формованный*	Ø 4, h4	1,44	—	30,0	—	0,18	1,00	43	Совместная регенерация
Дробленый в виде зерен неправильной формы . .	1,5—2,5	1,44	—	30,0	—	0,46	1,00	43	

* Формованным назван поглотитель, изготовленный в форме цилиндров с помощью шнекового пресса.

Δt —повышение температуры газа за счет тепла реакции, то, пренебрегая теплоемкостью поглотителя и потерями тепла, на основании теплового баланса получим:

$$v \cdot 0,33 \cdot \Delta t = \frac{v \cdot x}{100 \cdot 22 \cdot 4} \cdot \frac{110\,000}{1,5} \quad (4)$$

откуда $\Delta t \cong 100 \cdot x$.

В соответствии с обоснованным выше температурным режимом регенерации, повышение температуры за счет тепла реакции, Δt , может быть принято равным 50° . Тогда на основании уравнения (4) допустимый расход кислорода на реакцию регенерации $x=0,5\%$ от объема дутья.

Таким образом, при содержании кислорода в дутье $0,5\%$ скорость процесса лимитируется кислородом и возможность перегрева поглотителя более чем на 50° по сравнению с температурой поступающего газа исключается. Вследствие того, что температура начала реакции лежит около 500° , указанное содержание кислорода в дутье в первый период регенерации гарантирует поддержание оптимального температурного режима, исключающего опасность перегрева поглотителя.

В дальнейшем, по мере удаления серы из поглотителя, скорость процесса уменьшается (см. рис. 2) и необходимость в ограничении процесса содержанием кислорода в дутье отпадает. Тогда для поддержания той же скорости выделения серы рекомендуется постепенно повышать количество кислорода в дутье и завершать регенерацию чистым воздухом.

Поэтому регенерацию следует проводить смесью воздуха с инертным газом при постепенном увеличении содержания кислорода в смеси от $0,5$ до 21% . Концентрация кислорода в дутье изменяется по ходу процесса таким образом, чтобы скорость реакции и соответственно количество выделяющегося при этом тепла находились в пределах, не нарушающих заданного температурного режима.

Указанная выше величина расхода кислорода $x=0,5\%$ соответствует содержанию SO_2 в газах регенерации, равному:

$$\frac{0,5 \cdot 1000}{1,5 \cdot 100} \cdot 2,93 = 10 \text{ г/лм}^3$$

(где $2,93$ —вес литра SO_2 при нормальных условиях).

Иначе говоря, если вести процесс выделения серы с такой интенсивностью, чтобы содержание SO_2 в газах регенерации составляло 10 г/лм^3 , повышение температуры за счет тепла реакции не может превышать 50° .

Исходя из указанной нормы выделения серы, нетрудно определить длительность процесса регенерации, которая будет зависеть от объемной скорости дутья.

Так, например, при объемной скорости 1000 об/об. в час отработанный поглотитель с насыпным весом 1,7 кг/л и содержанием серы 30% должен будет регенерироваться в течение

$$\frac{1000 \cdot 1,7 \cdot 0,3}{10 \cdot \frac{32}{64}} = 102 \text{ час.}$$

Это время значительно меньше пробега очистного аппарата между регенерациями, т. е. периода, которым можно располагать.

Описанный режим регенерации был проверен с образцами отработанных поглотителей после опытов по очистке коксового газа¹. Регенерация проводилась азото-воздушной смесью при объемной скорости дутья 1000 об/об. в час, температура не превышала 550°. Размер загрузки поглотителя 92 г. Ход процесса регенерации представлен на рис. 10.

При указанных условиях за 60 час. регенерации было выделено 99% серы. Как видно из рис. 10, выделение серы удавалось вести равномерно, сохраняя все время возможность управления процессом. Более быстрый темп регенерации по сравнению с изложенными выше рекомендациями был осуществлен без перегрева, так как при малом объеме загрузки облегчается отвод тепла по сравнению с условиями работы промышленных аппаратов.

Для проведения указанного выше режима регенерации, гарантирующего от опасности перегрева поглотителя и обеспечивающего надежность управления процессом, необходимо располагать источником чистого азота с содержанием кислорода до 0,5%.

В связи с тем, что не все установки разделения воздуха дают достаточно чистый азот, были проведены опыты для выяснения условий регенерации при использовании азота, содержащего 2% кислорода.

В этом случае можно в начальный период регенерации применить разбавление азота водяным паром до содержания кислорода 0,5% с постепенным повышением содержания кислорода и соответствующим уменьшением количества подаваемого пара до перехода к регенерации одним азотом, содержащим 2% кислорода, далее—к смесям азота с воздухом.

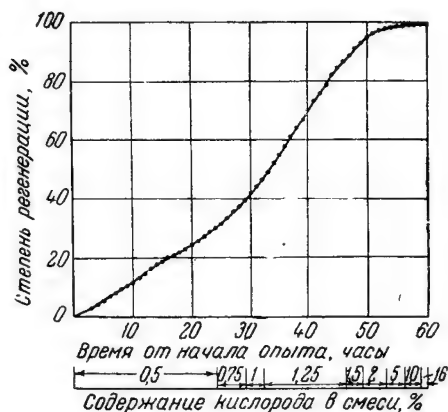


Рис. 10. Динамика регенерации поглотителя № 13 азото-воздушной смесью.

Ход такого процесса регенерации—вначале смесью азота с паром, а затем смесью азота с воздухом—показан на рис. 11. Азот содержал 2% кислорода, пар добавлялся в количестве 600, 400

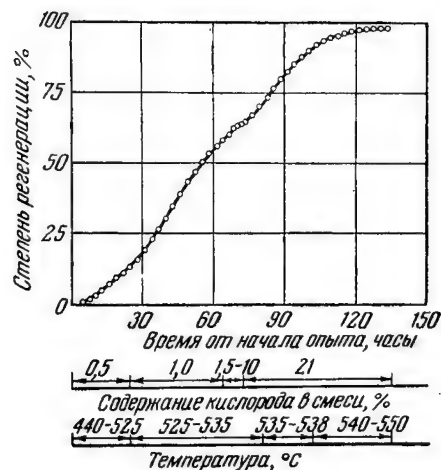


Рис. 11. Динамика выделения серы и режим регенерации поглотителя с разбавлением азота водяным паром.

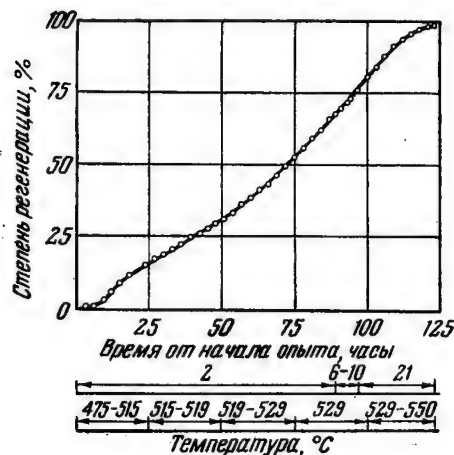


Рис. 12. Динамика выделения серы и режим регенерации поглотителя азотно-воздушной смесью с начальным содержанием кислорода 2%.

Как видно из графика, этот вариант режима также позволяет очень ровно, без перегрева провести процесс и добиться высокой степени регенерации. Более $\frac{2}{3}$ первоначального количества серы

и 200 г/м³ для разбавления азота до концентрации кислорода соответственно 0,5; 1 и 1,5%. При переходе к концентрации кислорода 2% подача пара была прекращена, а в дальнейшем для поддержания заданной скорости выделения серы к азоту добавлялся воздух. Опыт проведен при 525—538°, лишь под конец регенерации температуру повысили до 550°.

Как видно из рис. 11, процесс регенерации шел достаточно ровно с заданной скоростью, обеспечив почти полное выделение серы.

Был испытан также режим регенерации с применением азота, содержащего 2% кислорода, без добавки водяного пара. В этом случае регенерация начиналась при температуре ниже 500°, причем для замедления реакции в начальный период поддерживалась пониженная температура. По ходу процесса температура медленно поднималась с таким расчетом, чтобы заданная скорость выделения серы, соответствующая образованию 10 г SO₂ на 1 м³ газа, была постоянной.

Динамика регенерации поглотителя азотно-воздушной смесью с начальным содержанием кислорода 2% при постепенном подъеме температуры показана на рис. 12.

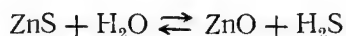
выделилось при концентрации кислорода 2% и температуре ниже 530°. Лишь под конец опыта температура была повышена до 550°.

Полученные результаты показывают возможность применения для регенерации поглотителя № 13 азота с содержанием до 2% кислорода при условии проведения процесса при 515—540°, не превышая 550° в конце регенерации. При этом, во избежание скачка температуры, регулировка процесса должна проводиться таким образом, чтобы количество прореагировавшего кислорода не превосходило 0,5%, что соответствует содержанию серы в газах регенерации 5 г/м³, или SO₂—10 г/м³.

Для предприятий, которые не имеют азота, был испытан способ регенерации отработанного поглотителя смесью воздуха с водяным паром. При этом режим регенерации отличался от рекомендованного выше лишь тем, что азот, применяющийся в качестве инертного газа, был заменен водяным паром.

Данные опыта по регенерации отработанного поглотителя паро-воздушной смесью при 550° приведены в табл. 6 и на рис. 13. Содержание кислорода в дутье в течение регенерации изменялось от 0,5 до 21% с таким расчетом, чтобы при этом поддерживалась постоянная скорость выделения серы. Линейная скорость дутья составляла 0,1 м/сек, что при высоте слоя поглотителя 400 мм соответствует объемной скорости около 1000 об/об. в час.

Как видно из табл. 6, при регенерации паро-воздушной смесью наряду с SO₂ происходит образование и сероводорода по реакции (2):



Однако количество серы, выделяющейся в виде сероводорода, невелико и составляет менее 0,3%. К концу регенерации с прекращением подачи пара выделение H₂S также прекращается.

В самый начальный период паро-воздушной регенерации при содержании кислорода в дутье 0,5% наблюдалось выделение небольших количеств элементарной серы. Образование серы может происходить по реакции

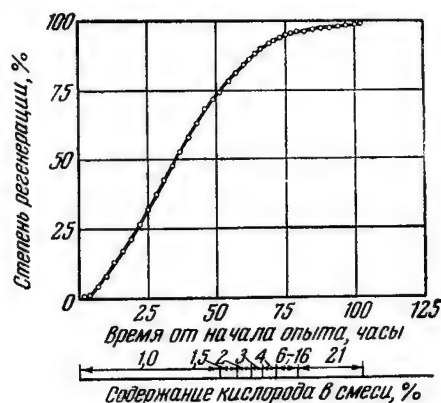
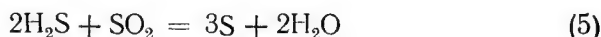


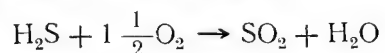
Рис. 13. Динамика выделения серы при регенерации отработанного поглотителя паро-воздушной смесью при температуре 550°.

Таблица 6

**Скорость выделения серы при регенерации отработанного поглотителя
паро-воздушной смесью**

Время от начала опыта, часы	Содержание O ₂ в смеси, %	Содержание пара в смеси, г/м ³	Температура, °C	Скорость выделения серы в 1 час в виде				Количество выделенной серы с начала опыта % от началь- ного содер- жания серы в виде	
				H ₂ S		SO ₂		H ₂ S	SO ₂
				мг/час	% от нач. содержа- ния серы	мг/час	% от нач. содержа- ния серы		
4	0,5	725	548	7,90	0,022	60,1	0,17	0,073	0,6
10	1,0	715	548	1,01	0,0028	398	1,12	0,090	7,5
15	1,0	755	553	0,90	0,0025	413	1,16	0,103	15,0
20	1,0	755	548	0,85	0,0024	500	1,41	0,114	21,9
25	1,0	760	548	1,5	0,0042	560	1,58	0,136	30,5
30	1,0	775	548	1,3	0,0037	604	1,70	0,153	39,3
36	1,0	730	550	0,6	0,0016	588	1,66	0,161	47,7
40	1,0	745	550	1,02	0,0029	564	1,59	0,175	56,0
46	1,0	740	548	1,26	0,0035	562	1,58	0,193	61,5
51	1,0	755	550	1,0	0,0028	462	1,30	0,209	72,4
57	1,5	735	548	1,0	0,0028	374	1,05	0,226	78,9
62	2,0	735	548	1,1	0,0031	329	0,93	0,242	86,5
66	3,0	670	548	0,4	0,0011	289	0,82	0,246	87,0
71	4,0	645	550	0,3	0,0008	217	0,61	0,250	90,0
73	6,0	588	548	0,5	0,0014	184	0,52	0,253	91,2
75	8,0	530	548	—	—	141	0,40	0,253	92,0
77	10,0	450	548	0,1	0,0003	125	0,35	0,255	92,7
79	16,0	260	548	—	—	98	0,28	0,255	93,4
79—91	Воздух	(без пара)	548	0	0	37	0,10	0,255	94,6
100	Воздух	115	550	0	0	45	0,13	0,255	95,9

При повышении содержания кислорода до 1% выделение элементарной серы прекратилось. Это можно объяснить тем, что в этих условиях ускоряется реакция (3):



Как видно из рис. 13, регенерация паро-воздушной смесью протекает также равномерно, без перегревов, и приводит к почти полному выделению серы из отработанного поглотителя.

Был испытан также режим регенерации поглотителя воздушным дутьем без применения инертных газов при постепенном повышении температуры по ходу процесса с таким расчетом, чтобы скорость реакции не превышала установленной нормы, соответствующей образованию SO₂ в количестве 10 г/м³ (см. стр. 224).

Ход процесса регенерации воздухом образца отработанного поглотителя № 13 весом 80 г представлен на рис. 14.

Как видно из графика, более ²/₃ серы от исходного содержания ее в поглотителе выделяется при 500°. Лишь после этого, для поддержания заданной скорости регенерации, возникла необходи-

мость в дальнейшем постепенном повышении температуры до 550° для полного извлечения серы. Процесс регенерации при описанном режиме прошел ровно, без перегревов.

В случае применения более активных образцов поглотителя первый период регенерации воздухом протекает с заданной скоростью при менее высокой температуре ($470-480^{\circ}$).

Таким образом, в лабораторных условиях при малой высоте слоя поглотителя, когда легко поддерживать заданный температурный режим, возможно проведение процесса регенерации воздухом без применения инертного газа.

Такой режим регенерации принципиально возможен и в промышленных условиях при надежной системе регулировки температуры и непрерывном контроле за содержанием SO_2 в отходящих газах.

В этом случае в нижних слоях поглотителя процесс должен идти очень медленно, чтобы реакция развивалась в основном в верхнем слое, разогреваемом до более высокой температуры за счет тепла реакции.

По мере выделения серы из верхних слоев поглотителя (на выходе дутья) зона интенсивного течения реакции будет постепенно перемещаться по направлению к вводу воздуха.

Когда же отсутствует отвод тепла и имеется разность температур по высоте слоя, управление экзотермическим процессом при необходимости исключить перегрев поглотителя затрудняется. В этом отношении рекомендованный выше способ регенерации дутьем с постепенно меняющимся содержанием кислорода от 0,5 до 21% является безусловно более надежным.

Поэтому практическая возможность и надежность осуществления регенерации воздухом с постепенным подъемом температуры в крупных масштабах нуждается в проверке.

Сводка данных, характеризующих условия и результаты описанных выше опытов по регенерации ряда образцов отработанного поглотителя № 13, дана в табл. 7.

В регенерированных при различных режимах поглотителях содержалось 0,2—0,6% сульфидной серы (табл. 7). При этом образовании значительных количеств сульфата в процессе регенерации не наблюдалось.

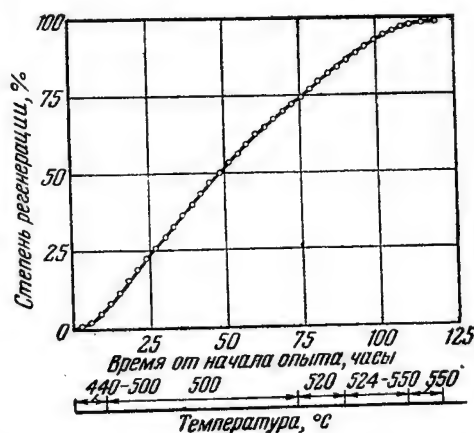


Рис. 14. Динамика выделения серы и режим регенерации поглотителя воздухом.

Таблица 7

Условия и результаты опытов по регенерации поглотителей

№ опыта	Состав дутья	Насыщенный вес поглотителя перед регенерацией, кг/л	Вес загруженного поглотителя, г	Высота слоя поглотителя, мм	Линейная скорость газовой смеси, м/сек	Объемная скорость газовой смеси, об/об. в час	Начальное содержание O_2 в смеси, %	Интервал температуры, °C	Продолжительность регенерации, часы	Содержание сульфидной серы, % от веса поглотителя		Расход на регенерацию 1 м ³ поглотителя	
										до регенерации	после регенерации	азота, тыс. м ³	пара, т
1	Азото-воздушная смесь (азот с 0,5% O_2) . .	1,79	92,4	130	0,03	1000	0,5	500—556	60	26,6	0,28	17,5	—
2	Азото-воздушная смесь (азот с 0,5% O_2) . .	1,86	133	154	0,11	2800	0,5	548—550	102	26,1	0,57	64,2	—
3	Азото-паровая и азото-воздушная смесь (азот с 2% O_2)	1,45	104	158	0,08	2000	0,5	500—550	132	29,5	—	22,1	24,2
4	Азото-воздушная смесь (азот с 2% O_2) . . .	1,45	106	158	0,08	2000	2,0	500—550	123	29,5	0,54	61,7	—
5	Паро-воздушная смесь	1,86	133	154	0,11	2800	0,5	548—550	102	26,7	0,56	—	59,0
6	Воздух	1,82	79	90	0,11	4600	21,0	500—550	119	21,0	0,23	—	—

Данные табл. 8 показывают, что при всех изученных условиях в регенерированном поглотителе остается в виде сульфата от 0,3 до 1,8% серы. Однако при очистке газа регенерированным поглотителем содержание сульфатной серы в нем снижается до первоначального. В соответствии с литературными данными³, этот факт можно объяснить восстановлением сульфата цинка газом при 400°.

Таблица 8

Содержание сульфатной серы в поглотителях

Наименование поглотителя и характеристика его состояния	Состав дутья для регенерации	Содержание сульфатной серы % от веса поглотителя		
		до регенерации	после регенерации	после насыщения регенерированного поглотителя
№ 13, приготовлен в лаборатории и насыщен серой при очистке коксового газа	Азото-воздушная смесь	0,07—0,1	0,4—0,6	0,1
№ 2, приготовлен в лаборатории и насыщен серой при очистке коксового газа	То же	0,01	0,3	0,05
№ 13, приготовлен в лаборатории и насыщен серой при очистке азотоводородной смеси от сероуглерода	Воздух	0,4	0,9—1,1	0,5
№ 13, смесь опытных партий промышленного изготовления, насыщена серой при очистке азотоводородной смеси от сероуглерода	Азото-воздушная смесь	0,5	1,1—1,8	0,5—0,7
№ 13, проба из опытной партии промышленного изготовления, насыщена серой ускоренным методом	Паро-воздушная смесь	0,5	1,1	0,5

При повторных регенерациях накопления сульфата в поглотителе также не наблюдается, что видно из следующих данных (табл. 9).

Таблица 9

Содержание сульфатной серы после повторных насыщений

Вид поглотителя	Содержание сульфатной серы в поглотителе, %					
	в свежем	после 1-го насыщения	после 1-й регенерации	после 2-го насыщения	после 2-й регенерации	после 4-го насыщения (трехкратно регенерирован)
№ 13, лабораторного изготовления	0,47	0,4	0,9—1,6	0,4—0,5	0,6	0,4

Испытание регенерированных поглотителей

Результаты испытаний регенерированных поглотителей (регенерация проводилась при 550° азото-воздушной смесью с содержанием кислорода, постепенно изменяющимся от 0,5 до 21%) на модельной установке по очистке коксового газа приведены в предыдущем сообщении¹.

Было показано, что степень очистки коксового газа регенерированным поглотителем близка к степени очистки газа свежим поглотителем. Величина сероемкости поглотителя № 13 после регенерации понизилась на 2—3% от веса поглотителя или на 7—8% по сравнению с сероемкостью свежего поглотителя. Примерно в той же степени после регенерации понижается и динамическая активность.

Сероемкость и активность поглотителя № 2 (менее активного) в результате регенерации не снижается.

Для проверки свойств регенерированных образцов поглотителя № 13, полученных при различных указанных выше вариантах режима регенерации, образцы подвергались испытанию по очистке азото-водородной смеси от сероуглерода на лабораторной установке, описанной ранее¹.

Испытания проводились при 400° , объемной скорости 1000 и 2000 и содержании сероуглерода в газе 700—800 мг/м³ в пересчете на серу.

Полученные в результате этих испытаний значения сероемкости приведены в табл. 10.

Как видно из табл. 10, сероемкость регенерированных образцов на 2—3% (от веса поглотителя) ниже, чем свежего поглотителя той же партии, что совпадает с указанными выше результатами испытаний на коксовом газе. При этом различные испытанные варианты режима регенерации при температуре, не превышающей 550° , дают практически одинаковые результаты. В частности, введение в состав дутья в качестве инертного газа водяного пара не оказывает вредного влияния на свойства поглотителя.

На основании полученных данных можно считать допустимым как добавление водяного пара к азоту с целью снижения концентрации кислорода в смеси в первый период регенерации, так и регенерацию паро-воздушной смесью без применения азота.

Динамика поглощения серы (см. рис. 4) также показывает, что поглотитель, регенерированный при температуре до 550° , лишь незначительно уступает свежему.

Повышение температуры при регенерации до 600° вызывает дальнейшее резкое снижение сероемкости и активности поглотителя (см. табл. 3 и рис. 4).

Разработанный способ регенерации дает возможность многократно использовать поглотитель. Для того чтобы выяснить, как меняются свойства поглотителя в результате повторных регенераций, образец отработанного активного поглотителя № 13

Таблица 10

Сероемкость регенерированных поглотителей № 13

№ опыта по таблице № 7	Характеристика поглотителя	Насыпной вес поглотителя, г/л	Сероемкость, г	
			на 100 г исходного поглотителя	на 1 л объема поглотителя
—	Свежий поглотитель «А» . .	1,28	33,2	425
3	Тот же, регенерирован паром-азотной и азото-воздушной смесью (азот с 2,0% кислорода)	1,34	31,0	415
4	Тот же, регенерирован азото-воздушной смесью при 500—550° (азот с 2% кислорода)	1,36	30,1	410
—	Свежий поглотитель «Б» . .	1,64	27,1	441
2	Тот же, регенерирован азото-воздушной смесью при 550° (азот с 0,5% кислорода) .	1,73	25,0	433
5	Тот же, регенерирован паром-воздушной смесью при 550°	1,70	25,8	438

трехкратно подвергался регенерации и последующему испытанию.

Все регенерации проводились азото-воздушной смесью при 550°, а испытания в обычно принятых нами условиях очистки от сероуглерода. Таким образом, один и тот же поглотитель испытывался в течение четырех циклов. На этом испытания были прекращены, хотя поглотитель еще сохранял механическую прочность и способность очищать газ.

Изменения сероемкости поглотителя после каждой регенерации приведены в табл. 11.

Таблица 11

Изменение сероемкости поглотителя после нескольких регенераций

Характеристика состояния поглотителя № 13	Сероемкость поглотителя, % от веса	Характеристика состояния поглотителя № 13	Сероемкость поглотителя, % от веса
Свежий, лабораторного изготовления (1-й цикл) .	33,5	Тот же, двукратно регенерированный (3-й цикл)	28,0
Тот же, однократно регенерированный (2-й цикл) .	30,3	Тот же, трехкратно регенерированный (4-й цикл)	26,6

Полученные данные показывают, что поглотитель может многократно использоваться, причем после каждой регенерации сероёмкость поглотителя восстанавливается на 90—95% от предыдущей величины.

Изменение физических свойств поглотителя в процессе регенерации

Было изучено влияние процесса регенерации на физические свойства поглотителя.

Поглотитель № 13, приготовляемый из отходов, содержит окись цинка, полученную разложением карбоната цинка при 350° . Известно, что такая окись цинка обладает высокой дисперсностью и значительно большей удельной поверхностью ($70\text{—}80 \text{ м}^2/\text{г}$), чем товарная окись цинка, получаемая окислением металла при высокой температуре ($12 \text{ м}^2/\text{г}$)^{5,6}.

Показано, что если высокотемпературная окись цинка при прокаливании не изменяет своей структуры, то окись цинка, получаемая разложением карбоната цинка при температуре до 350° , после прокаливания приобретает более крупнопористую структуру, что связано с резким уменьшением удельной поверхности^{5,7}.

Так, нагрев до 600° уменьшает удельную поверхность карбонатной окиси цинка от 76 до $14\text{—}24 \text{ м}^2/\text{г}$ ⁶ или от 80 до $8 \text{ м}^2/\text{г}$ ⁸.

Весьма вероятно, что этим объясняется наблюдаемое значительное падение эффективности поглотителя № 13 после прокаливания¹ или регенерации при 600° . Можно думать, что пониженная ёмкость и активность регенерированных поглотителей по сравнению со свежим поглотителем также связана с изменением пористой структуры и уменьшением удельной поверхности.

Изменение физических свойств поглотителя в результате регенерации внешне проявляется в увеличении насыпного веса материала.

Изменение насыпного веса образца одной исходной партии поглотителя после регенерации при различном режиме приведено в табл. 12.

Если повышение веса отработанного поглотителя по сравнению со свежим объясняется увеличением молекулярного веса ZnS по сравнению с ZnO , то изменение веса после регенерации, т. е. после обратного превращения сульфида в окись, может быть объяснено изменением пористой структуры.

При этом, как видно из табл. 12, плотность поглотителя, регенерированного с добавкой пара при 550° , почти равна плотности поглотителя, регенерированного при той же температуре азотовоздушной смесью без пара, и сравнительно немного выше плотности свежего поглотителя ($1,34\text{—}1,36$ вместо $1,28$). Таким образом, состав дутья при регенерации не влияет на физические свойства поглотителя; зато повышение температуры регенерации до 600° вызвало значительное увеличение плотности. Наблюдаемое

Таблица 12

Влияние регенерации на плотность поглотителя

Наименование образца	Насыпной вес кг/л	Наименование образца	Насыпной вес кг/л
Свежий поглотитель .	1,28	То же поглотитель после регенерации азото-паровой и азото-воздушной смесями при 550°	1,36
Тот же поглотитель после насыщения серой	1,45	Тот же, после регенерации при 600° . .	1,48
Тот же, после регенерации азото-воздушной смесью при 550°	1,34		

изменение плотности поглотителя в зависимости от условий регенерации кажется возможным поставить в связь с приведенными выше данными об изменении активности поглотителя.

Рассмотрим также данные о дисперсности различных образцов поглотителя, вычисленные на основе рентгеноструктурного исследования* (табл. 13).

Таблица 13

Дисперсность и сероёмкость образцов поглотителя

Наименование поглотителя	Дисперсность Å	Сероёмкость образцов (количество поглощенной серы, в % от веса исходного образца)
--------------------------	-------------------	--

Свежие образцы поглотителя

№ 13	187	30,1
№ 12	187	21,1
№ 2	348	22,4

Регенерированные образцы

№ 13, регенерирован при 550° азото-воздушной смесью	300	30,7
То же, регенерирован паро-воздушной смесью при 550°	300	31,0
То же, регенерирован азото-воздушной смесью при 600°	300	24,3
№ 2, регенерирован при 550° азото-воздушной смесью	295	22,2

Как видно из таблицы 13, активный поглотитель № 13, имеющий сероёмкость 30%, отличается меньшими размерами кри-

* Работа выполнялась научным сотрудником Б. Г. Людковской.

сталлита (187 \AA) по сравнению с поглотителем № 2 (348 \AA), имеющим сероёмкость 22%. При этом параметры кристаллической решетки в обоих случаях одинаковы.

Регенерация поглотителей № 13 приводит к уменьшению дисперсности зерна по сравнению с исходным образцом (300 \AA вместо 187 \AA). Интересно, что регенерированный поглотитель № 2 имеет примерно те же размеры кристаллита, что и регенерированный поглотитель № 13, т. е. в этом случае происходит рост дисперсности по сравнению с исходным поглотителем (295 \AA вместо 348 \AA).

Одинаковая дисперсность разных регенерированных поглотителей, повидимому, связана с тем, что в обоих случаях вторично ZnO получается окислением сульфида при одинаковом температурном режиме регенерации.

Исследование отработанных поглотителей № 2 и № 13 показало, что в обоих случаях они состоят из известных двух кристаллических модификаций сульфида цинка—вюрцита и сфалерита с размерами кристаллитов соответственно 375 и 325 \AA .

Все отмеченные выше факты согласуются с литературными данными и подтверждают предположение о том, что понижение активности в результате регенерации связано с изменением структуры поглотителя.

Вместе с тем из табл. 13 видно, что однозначной зависимости между сероёмкостью и дисперсностью окиси цинка не существует. Так, например, поглотитель № 12, имеющий ту же дисперсность, что и поглотитель № 13, обладает сероёмкостью на 50% меньше. Регенерированные поглотители также существенно отличаются по сероёмкости при одинаковой дисперсности.

Таким образом, существенное расхождение величины сероёмкости различных образцов окиси цинка, повидимому, нельзя объяснить только различием их структуры, хотя уменьшение степени дисперсности может вызывать понижение активности поглотителя.

Выводы

Разработан простой способ регенерации отработанных поглотителей на основе окиси цинка, обеспечивающий практически полное выделение серы и возможность повторного применения поглотителей.

После каждой регенерации сероёмкость и активность поглотителя восстанавливается на 90—95%.

На основании результатов проведенных исследований рекомендуемый способ регенерации отработанного поглотителя характеризуется следующим:

1. Регенерация проводится окислением ZnS в ZnO смесью воздуха с инертным газом в интервале температур $500\text{—}550^\circ$ при объемной скорости не менее $500\text{—}1000$ об/об. в час.

Перегрев выше 550° ведет к понижению сероемкости поглотителя.

2. Отработанный поглотитель вначале весьма энергично взаимодействует с кислородом, но по мере выделения серы скорость реакции при прочих постоянных условиях замедляется. Поэтому в первый период регенерации, во избежание перегрева выделяющейся теплотой реакции, необходимо принимать меры для замедления скорости процесса, тогда как во второй период (после выделения примерно более 50% серы) нужно ускорить реакцию.

Эта задача решается путем ограничения и постепенного повышения содержания кислорода в дутье, а также изменением температуры в пределах $500—550^{\circ}$. Завершение процесса регенерации поглотителя воздухом при 550° обеспечивает достаточную полноту выделения серы.

3. В связи с тем, что скорость процесса выделения серы зависит не только от концентрации кислорода в газе и температуры, но и от свойств поглотителя, которые в зависимости от условий изготовления и работы могут меняться, не представляется возможным рекомендовать стандартный режим регенерации, т. е. твердое расписание изменения температуры и состава дутья.

При проведении регенерации следует руководствоваться изложенными здесь положениями, которые обеспечивают надежность и эффективность процесса.

4. По наиболее надежному режиму, гарантирующему от перегрева поглотителя, рекомендуется начинать регенерацию при содержании 0,5% кислорода в дутье и постепенно повышать концентрацию кислорода для поддержания постоянной скорости выделения серы. При этом скорость реакции и соответственно количество выделяющегося тепла лимитируется содержанием кислорода.

5. При отсутствии азота с таким малым содержанием кислорода возможны два способа регенерации:

а) содержание кислорода в дутье в начальный период регенерации снижается добавкой соответственного количества водяного пара;

б) рекомендуется начинать регенерацию имеющимся азотом при минимальной температуре, которая обеспечивает скорость реакции, соответствующую расходу 0,5% кислорода и содержанию SO_2 в отходящих газах 10 г/м^3 (или 5 г/м^3 в расчете на серу).

В первый период следует поддерживать указанную скорость выделения серы путем постепенного увеличения температуры процесса до $530—540^{\circ}$. Во второй период, когда при достижении указанной температуры скорость процесса начнет падать, следует постепенно увеличивать концентрацию кислорода в азото-воздушной смеси, поддерживая ту же скорость образования SO_2 по анализу отходящих газов. Регенерацию, как и в предыдущем случае, заканчивают током воздуха при температуре 550° .

6. Когда источник азота отсутствует, регенерация может проводиться паро-воздушной смесью. Этот способ имеет то преимущество, что в первый период, когда выделяется основное количество серы, объем отходящих газов за счет конденсации пара значительно сокращается.

7. Регенерация может проводиться также и воздухом без разбавления инертным газом при постепенном повышении температуры от 460—500 до 550° с таким расчетом, чтобы количество образующегося SO_2 не превышало 10 г/м³.

Ввиду трудности осуществления точной регулировки температуры в промышленных условиях, этот режим является менее надежным и нуждается в проверке.

Литература

1. Я. Д. Зельвенский, С. Ю. Герчикова, Труды ГИАП, вып. II, Госхимиздат, 1953, стр. 132; вып. IV, 1954, стр. 127.
2. Ф. М. Лоскутов, Металлургия цинка, Metallurgizdat, 1945; Металлургия тяжелых цветных металлов, Metallurgizdat, ч. II, 1951.
3. Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, Bd. 12.
4. Справочник химика, т. I, Госхимиздат, 1953, стр. 760.
5. А. Б. Шехтер, Ю. Ш. Мошковский, Изв. АН СССР, ОХН № 4, 354 (1949).
6. А. Б. Шехтер, Г. М. Жаброва, Изв. АН СССР, ОХН, № 5, 500 (1951).
7. А. Б. Шехтер, М. Я. Кушнерова, Ю. Ш. Мошковский, Изв. АН СССР, ОХН, № 4, 388 (1951).
8. А. Б. Шехтер, Ю. Ш. Мошковский, ДАН СССР, 89, 1075 (1953).

И. Г. САРИШВИЛИ, Канд. хим. наук Я. Д. ЗЕЛЬВЕНСКИЙ

**ОЧИСТКА ГАЗОВ ОТ ОРГАНИЧЕСКИХ СЕРНИСТЫХ
СОЕДИНЕНИЙ АКТИВИРОВАННЫМИ
ГЛИНАМИ МЕСТОРОЖДЕНИЙ ГРУЗИНСКОЙ ССР**

Одним из возможных путей очистки газов от органических сернистых соединений является адсорбционный метод, основанный на физическом поглощении паров сернистых соединений из потока газа пористым твердым телом (адсорбентом). Работа по этому методу производится при обыкновенной температуре, тогда как другие способы очистки газов от органических сернистых соединений (каталитический, поглотительный) требуют подогрева газа до 200° и выше.

В качестве наиболее эффективного адсорбента был предложен активированный уголь¹.

Известно, что в нефтяной, пищевой и некоторых других отраслях промышленности в качестве адсорбентов успешно применяются природные и активированные отбеливающие глины. Поэтому представляло большой интерес выяснить возможность применения аналогичных дешевых материалов для очистки газов. Ни в отечественной, ни в зарубежной литературе этот вопрос до последнего времени не получил освещения.

В настоящем сообщении кратко излагаются основные результаты лабораторного исследования адсорбционной очистки газов от органических сернистых соединений активированными глинами месторождений Грузинской ССР.

Первоначально в качестве адсорбентов были испытаны несколько образцов суббентонитовых глин, из которых наилучшими оказались активированные асканглин (асканит) и гумбрин, с которыми и проводились дальнейшие исследования. Гумбрин и асканглин по своему химическому и минералогическому составу мало отличаются друг от друга. Они представляют собой ассоциации глинистых минералов, которые в основном состоят из монтмориллонита. Эти глины образовались из изверженных пород и вулканических пеплов в результате выветривания и разложения².

Однако гумбрин представляет продукт более глубокого изменения, чем асканглин, и по этой причине по своим адсорбционным свойствам значительно превосходит глины Асканского месторождения. Сорбционные свойства асканглина, а также низка-

чественных образцов гумбрина можно значительно повысить обработкой их минеральными кислотами (активация).

Нами были определены физико-механические свойства нескольких образцов активированных глин, исследована статика и динамика процесса адсорбции сероуглерода и тиофена из газового потока и разработан метод регенерации отработанных сорбентов.

Изучение адсорбционного метода очистки газов проводилось с сероуглеродом и тиофеном, являющимися основными компонентами органической серы промышленных газов.

Хотя содержание тиофена в газах обычно невелико, но удаление его другими методами затруднено вследствие устойчивости тиофена как к термическому, так и к химическому воздействиям. С другой стороны, физические свойства тиофена—относительно высокие температура кипения и молекулярный вес—обуславливают его способность к переходу в конденсированное состояние. Поэтому очистку газов от тиофена целесообразно вести сорбционными методами.

Изучение адсорбционной очистки газа от сероуглерода и тиофена активированными глинами производилось динамическим методом на установке, схема которой представлена на рис. 1.

Газ, содержащий пары адсорбируемого вещества, проходил последовательно через 4 трубки, заполненные адсорбентом слоем по 10 см в каждой. Данные анализов проб газа, отбираемых через известные промежутки времени после 1-й, 2-й, 3-й и 4-й трубок характеризовали динамику адсорбции. Первая по ходу газа трубка доводилась до насыщения, после чего отключалась от системы и взвешивалась. По увеличению веса трубки определяли количество адсорбированного вещества.

Рабочим газом, в который искусственно вводились пары органических сернистых соединений, служил воздух. Аналитическое определение сернистых соединений в газе производилось колориметрическими методами.

Колориметрическое определение сероуглерода основано на реакции между диэтиламином и сероуглеродом в спиртовом растворе в присутствии уксуснокислой меди с образованием медной соли пентаметилдидитиокарбаминовой кислоты, окрашенной в коричневый цвет³.

Метод колориметрического определения тиофена базируется на получении окрашенного в синий цвет раствора индофенина, образующегося при взаимодействии изатина и тиофена в концентрированной серной кислоте⁴.

Для улучшения адсорбционных свойств глин последние активировались обработкой 25%-ной серной кислотой при 100° в течение 5 час. Активированная глина, отмытая от кислоты, таблетировалась на ручном прессе, позволяющем измерять давление таблетирования⁵.

Характеристика физико-механических свойств испытанных сорбентов представлена в табл. 1.

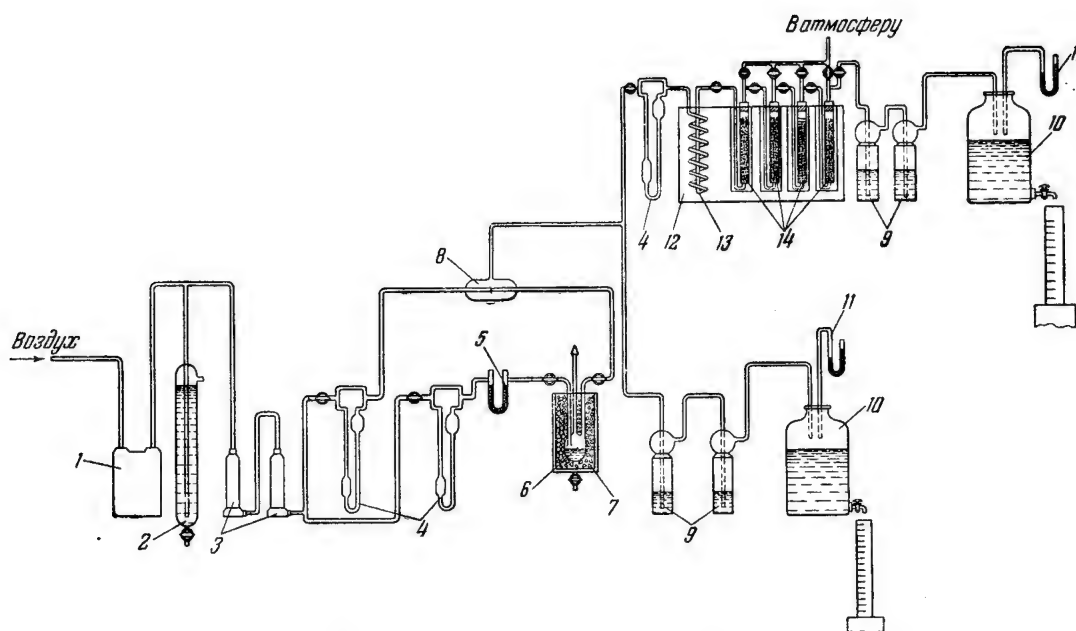


Рис. 1. Схема лабораторной установки:

1—буферная склянка; 2—маностат; 3—колонки с силикагелем; 4—реометр; 5—U-образная трубка; 6—насытитель; 7—термостат; 8—смеситель газов; 9—поглотительные склянки; 10—аспиратор; 11—манометр; 12—термостат; 13—холодильник; 14—динамические трубки.

Таблица 1

Физико-механические свойства некоторых образцов сорбентов

Наименование сорбента	Давление при таблетировании, кг/см^2	Насыпной вес, кг/л	Кажущийся удельный вес, кг/л	Истинный удельный вес, кг/л	Пористость, %	Прочность (остаток на сите*) %
Активированный асканглин (асканит) месторождения № 1	625	0,67	1,35	2,58	47,8	—
Активированный асканглин месторождения № 2	625	0,61	1,28	2,18	41,1	—
Активированный асканглин месторождения № 3	625	0,44	0,93	1,94	52,3	92,2
То же	937	—	0,96	1,96	51,1	94,7
То же	1250	—	1,38	1,87	26,2	97,3
Естественный гумбрин	—	0,75	1,47	2,60	43,3	—
Активированный гумбрин	625	0,44	0,81	2,05	60,6	94,3
То же	937	—	0,87	2,10	58,7	96,0
То же	1250	—	1,32	1,95	30,9	98,5

* Остаток на сите с отверстиями 1 мм после стандартного испытания на истирание в % от веса образца принят условно для характеристики прочности.

Из табл. видно, что увеличение давления при таблетировании приводит к уменьшению пористости, хотя и повышает прочность сорбентов. Дальнейшие сравнительные испытания образцов, стаблетированных при различном давлении, показали, что уменьшение пористости приводит к понижению емкости сорбентов по тиофену и сероуглероду (табл. 2).

Таблица 2

Влияние пористости активированных гумбрина и асканглина на их сероёмкость (Температура 20°, концентрация тиофена в газе 200 мг/м^3 , концентрация сероуглерода в газе 500 мг/м^3)

Наименование адсорбируемого вещества	Давление при таблетировании, кг/см^2	Активированный асканглин		Активированный гумбрин	
		сероёмкость, % от веса сорбента	пористость, %	сероёмкость, % от веса сорбента	пористость
Сероуглерод	1260	0,58	26,2	0,73	30,9
»	937	0,96	51,1	1,18	58,7
»	625	1,14	52,3	1,34	60,6
Тиофен	1250	0,71	26,2	1,09	30,9
»	937	1,12	51,1	1,66	58,7
»	625	1,29	52,3	1,70	60,6

Поэтому в дальнейших исследованиях пользовались сорбентами, стаблетированными под давлением 625 кг/см^2 . Таблетиро-

вание при более низком давлении давало недостаточно прочный материал.

Исследования статики и динамики адсорбции тиофена и сероуглерода проводились с двумя образцами сорбентов—активированным гумбрином и асканглином месторождения № 3, показавшими наибольшую сероемкость при отборочных испытаниях. Емкость (статическая активность) активированных гумбрина и асканглина определена в интервале концентраций сероуглерода в газе от 200 до 700 мг/м^3 , тиофена—от 50 до 200 мг/м^3 .

Выбранные интервалы концентраций охватывают возможное содержание этих веществ в промышленных газах.

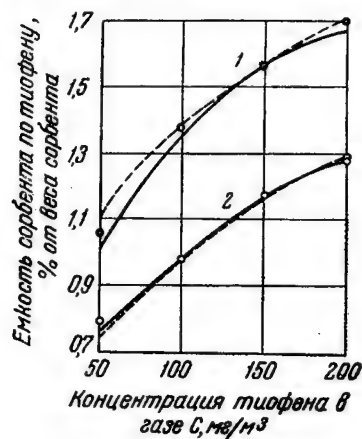


Рис. 2. Изотермы адсорбции сероуглерода:
1—активированный гумбрин; 2—активированный асканглин.

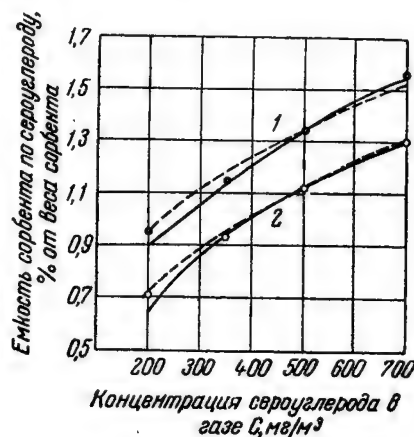


Рис. 3. Изотермы адсорбции тиофена:
1—активированный гумбрин; 2—активированный асканглин.

Результаты определения емкости активированных гумбрина и асканглина по сероуглероду и тиофену при 20° представлены на рис. 2—5 в виде изотерм адсорбции.

Величина адсорбции на активированном гумбрине заметно больше, чем на активированном асканглине. Для сравнения величины адсорбции тиофена и сероуглерода на рис. 4 и 5 выражены в миллимолях на грамм адсорбента. Как видно из этих рисунков, в области малых концентраций, тиофен адсорбируется лучше, чем сероуглерод.

Полученные данные могут быть представлены степенным уравнением вида

$$a = kC^{1/n} \quad (1)$$

где a —величина адсорбции в % от веса сорбента;

C —концентрация адсорбируемого вещества в газе, мг/м^3 .

Пунктирные кривые на рис. 2 и 3 проведены по уравнению (1).

Сплошные кривые на тех же рисунках отвечают изотерме Лэнгмюра:

$$a = \frac{a_m b C}{1 + b C} \quad (2)$$

Как видно из рисунков, оба вида уравнений пригодны для интерполяций с точностью, достаточной в технических расчетах.

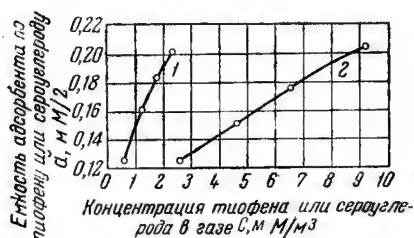


Рис. 4. Сравнение адсорбции тиюфена и сероуглерода активированным гумбрином:

1—изотерма адсорбции тиюфена; 2—изотерма адсорбции сероуглерода.



Рис. 5. Сравнение адсорбции тиюфена и сероуглерода активированным асканглинном:

1—изотерма адсорбции тиюфена; 2—изотерма адсорбции сероуглерода.

Значения констант уравнений (1) и (2) приведены в табл. 3.

Таблица 3

Значения констант уравнений изотермы адсорбции при температуре 20°C

№ уравнения	Константы уравнения	Активированный гумбрин		Активированный асканглин	
		сероуглерод	тиофен	сероуглерод	тиофен
1	K	0,1440	0,3327	0,0623	0,1550
	$1/n$	0,359	0,309	0,466	0,40
2	b	0,0025	0,0156	0,00209	0,01112
	a_m	2,44	2,22	2,19	1,85

Для выяснения влияния температуры на емкость сорбентов по тиюфену и сероуглероду проводились опыты при 10, 20, 35 и 50°, результаты которых представлены на рис. 6 и 7. Из рисунков видно, что количество адсорбированных сернистых соединений резко уменьшается с повышением температуры. По температурной зависимости были рассчитаны теплоты адсорбции, которые для активированных гумбрина и асканглина оказались близки между собой. Теплота адсорбции тиюфена активированными сорбентами в среднем равна 4560 кал/моль, а теплота адсорбции сероуглерода составляет 2970 кал/моль.

Для выяснения влияния влажности на процесс очистки газа активированными глинами были поставлены опыты с газом, предварительно увлажненным до относительной влажности 40, 60, 80%.

Процесс адсорбции сероуглерода и тиофена из влажного газа протекал следующим образом. В начале опыта первыми слоями сорбента поглощалась влага, а последующие слои задерживали сернистые соединения. Но в дальнейшем фронт адсорбции влаги перемещался все дальше по высоте слоя, вытесняя адсорбированные сернистые соединения. В результате этого концентрация сернистых соединений на выходе из слоя сорбента к концу опыта оказывалась больше концентрации их во входящем газе.

Увлажняясь, активированные гумбрин и асканглин теряют поглощательную способность по тиофену и сероуглероду. Чтобы обеспечить нормальную работу активированных гумбрин и асканглина, необходимо подавать на очистку сухой газ.

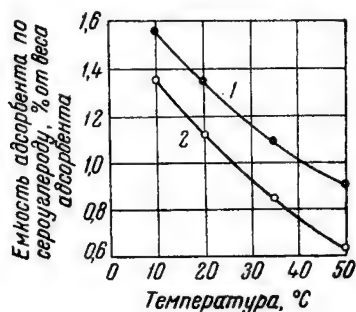


Рис. 6. Зависимость емкости адсорбентов по сероуглероду от температуры:

1—активированный гумбрин; 2—активированный асканглин.

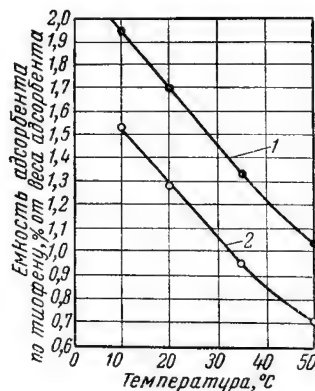


Рис. 7. Зависимость емкости адсорбентов по тиофену от температуры:

1—активированный гумбрин; 2—активированный асканглин.

Для характеристики величины адсорбции, достигаемой при условии, что сорбент обеспечивает заданную степень очистки газа, обычно пользуются понятием динамической активности, представляющей количество вещества, поглощенное единицей веса сорбента до момента проскока.

В соответствии с теорией, разработанной Шиловым, Лепиным и Вознесенским, динамическая активность связана с высотой слоя сорбента уравнением⁶

$$A = a \left(1 - \frac{h}{L} \right) \quad (3)$$

при $L > L_0$,

где A —динамическая активность;

a —статическая активность, или емкость сорбента;

h —неиспользованный слой сорбента;

L —общая высота слоя сорбента;

L_0 —работающий слой, т. е. размер зоны, в которой протекает процесс адсорбции.

Отношение динамической активности к емкости сорбента характеризует степень насыщения или степень использования емкости сорбента в процессе динамического опыта

$$\eta = \frac{A}{a} \quad (4)$$

Комбинируя уравнения (1) и (2), получим

$$\eta = 1 - \frac{h}{L} \quad (5)$$

Динамика процесса очистки газа от сероуглерода и тиофена активированными глинами изучалась нами при различных скоростях и концентрациях адсорбируемых веществ при высоте слоя сорбента 10, 20, 30 и 40 см.

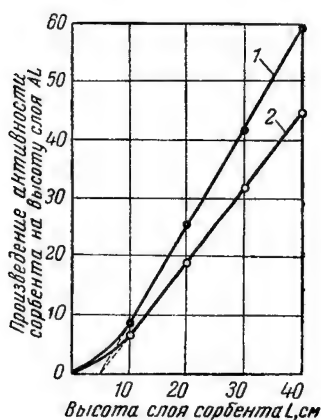


Рис. 8. Зависимость активности адсорбентов по тиофену от высоты слоя:

1—активированный гумбрин; 2—активированный асканглин.

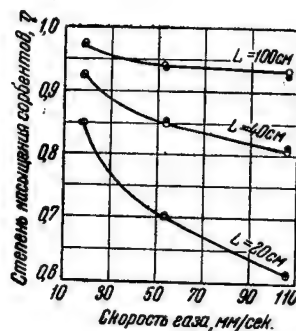


Рис. 9. Зависимость степени насыщения адсорбентов по сероуглероду от скорости газа.

Для удобства обработки экспериментальных данных целесообразно преобразовать уравнение (3) в уравнение прямой линии:

$$A \cdot L = a(L - h) \quad (6)$$

Если построить график, откладывая на оси ординат произведение $A \cdot L$, а на оси абсцисс величину L , то должна получиться прямая линия. На рис. 8 изображен такой график, построенный по данным адсорбции тиофена активированными гумбрином и асканглином. После некоторого начального криволинейного участка графики приобретают линейную форму, т. е. экспериментальные данные согласуются с уравнениями (3) и (6).

Аналогичная зависимость получена и для других условий опыта, а также для случая адсорбции сероуглерода.

Уравнение (3) позволяет данные, полученные в лаборатории, переносить на адсорбционные установки большего масштаба.

Для изучения влияния скорости газа на динамику процесса очистки проведены опыты со скоростями газового потока от 18 до 106 мм/сек.

Зависимость степени насыщения сорбентов от скорости газового потока при различной высоте слоя представлена на рис. 9 на примере адсорбции тиофена. Совершенно аналогичная зависимость получена и для адсорбции сероуглерода.

С увеличением скорости газа количество адсорбированного вещества за данный промежуток времени возрастает, но степень насыщения и соответственно динамическая активность сорбентов уменьшается.

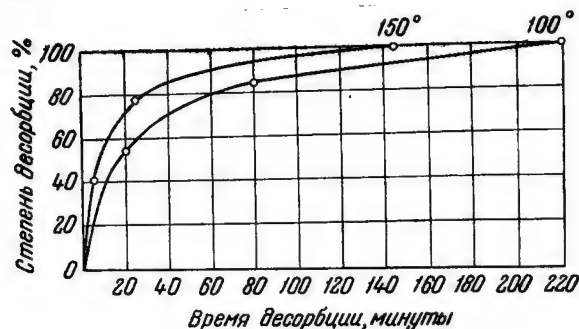


Рис. 10. Динамика десорбции тиофена при различной температуре.

Из рис. 9 видно, что при всех скоростях газа степень насыщения сорбента возрастает с увеличением высоты слоя сорбента, что согласуется с уравнением (1). Интересно отметить, что на рис. 9 опытные точки, относящиеся к различным сорбентам—гумбрину и асканглину,— ложатся на одну кривую. Иными словами, при одинаковых условиях адсорбции степень насыщения для обоих видов сорбентов одинакова. Этот факт говорит о том, что кинетика процесса адсорбционной очистки не зависит от свойств сорбента и определяется внешней диффузией.

Заключительным этапом нашей работы явились опыты по регенерации отработанных сорбентов.

Регенерация проводилась путем десорбции сернистых соединений нагретым воздухом при 100 и 150°.

Результаты опытов по десорбции тиофена с активированного гумбрин при скорости воздуха 53 мм/сек представлены на рис. 10. Аналогичные кривые по десорбции получены для других условий опыта.

Из рис. 10 видно, что принятый способ обеспечивает полное выделение адсорбированных веществ. Повышение температуры от 100 до 150° сокращает время регенерации для тиофена в 1,5 раза, а для сероуглерода в 1,2 раза.

Сравнительное испытание активности регенерированного и свежего образцов сорбентов показали, что сероемкость сорбентов после регенерации полностью восстанавливается.

Выводы

1. Исследован процесс очистки газа от тиофена и сероуглерода, являющихся главными представителями органических сернистых соединений коксового газа, активированными глинами месторождений Грузинской ССР.

2. В результате отборочных испытаний ряда сорбентов, наилучшими оказались активированные гумбрин и асканглин, с которыми проводились дальнейшие исследования.

3. Определены физико-механические свойства таблетированных сорбентов.

Установлено, что с увеличением давления таблетирования сероемкость единицы веса сорбента уменьшается, что связано, повидимому, с уменьшением пористости сорбентов. Рекомендуется применение давления 625 кг/см^2 .

4. Получены изотермы адсорбции тиофена и сероуглерода на активированных гумбрине и асканглине при температуре 20° в интервале концентраций тиофена в газе от 50 до 200 мг/м^3 и сероуглерода от 200 до 700 мг/м^3 .

5. Установлено изменение величины сероемкости активированных гумбрин и асканглина от температуры.

6. В присутствии влаги сорбенты теряют поглотительную способность по тиофену и сероуглероду.

7. Изучено влияние высоты слоя, скорости газа и концентрации сероуглерода и тиофена на динамическую активность сорбентов.

8. Отработанные активированные гумбрин и асканглин регенерируются продувкой воздухом, нагретым до $100\text{—}150^\circ$.

9. Активированные гумбрин и асканглин могут найти применение для очистки сухих газов, в частности, фракций коксового газа.

10. Необходима проверка исследованного метода на промышленном газе.

Литература

1. Я. Д. Зельвенский, А. Н. Грузинцева, Труды ГИАП, Госхимиздат, вып. III, 1954; вып. V, 1955.
2. Бентонитовые глины Грузинской ССР, Сборник статей, Труды Грузинского Государственного геологического управления, вып. 3, Тбилиси, 1941.
3. Методы определения вредных веществ в воздухе, ГОСТ 6505—50.
4. А. С. Броун, А. П. Сиверцев, Химия сернистых соединений жидкого топлива, Химтеорет, Ленинград, 1937.
5. Я. Д. Зельвенский, С. Ю. Герчикова, Труды ГИАП, вып. II, Госхимиздат, 1953.
6. М. М. Дубинин, Физико-химические основы сорбционной техники, ОНТИ, 1935.

Кандидаты техн. наук И. И. ГЕЛЬПЕРИН, Л. Л. РАПОПОРТ

ОТМЫВКА ОКСИ УГЛЕРОДА ЖИДКИМ АЗОТОМ

Получение азото-водородной смеси из низкосортных топлив и углеводородных газов связано с применением кислорода для газификации и неполного окисления углеводородов.

При выделении кислорода из воздуха методом глубокого охлаждения одновременно получают большие количества азота, которые используются неполностью и в значительной части выпускаются в атмосферу.

Наличие больших количеств отбросного азота дает нам возможность рассмотреть целесообразность изменения технологической схемы конверсионных аммиачных заводов, применив для очистки конвертированного газа от остаточной окиси углерода вместо медно-аммиачного раствора промывку его жидким азотом.

Процесс поглощения окиси углерода жидким азотом, как известно, широко используется при разделении коксового газа и газов гидрирования методом глубокого охлаждения.

После фракционной конденсации отдельных углеводородов, входящих в исходный состав коксового газа, в остаточной газовой смеси содержится (в % объемн.):

H ₂	88—91
CO	5—6
N ₂	3—4
CH ₄	0,5—1,0
O ₂	0,8—1,0

После промывки ее жидким азотом под давлением 12 атм получают газовую смесь следующего состава (в % объемн.):

H ₂	86—88
CO	до 0,01
N ₂	12—14
CH ₄	0,0
O ₂	до 0,01

Таким образом, из верхней части промывной колонны практически отводится бинарная смесь водорода и азота, содержащая до 0,02% примесей, влиянием которых на равновесный состав этой системы можно пренебречь.

Если еще учесть, что и в жидком азоте, используемом для отмывки окиси углерода, количество примесей тоже не превышает 0,05%, то очевидно, что для определения состава смеси азота и

водорода после промывной колонны можно пользоваться имеющимися в литературе опытными данными по равновесию системы водород—азот.

Фазовое равновесие этой системы изучали Гоникберг, Фастовский и Гурвич¹, Руэман и Цинн², Штеккель и Цинн³, Фершойл⁴ и др.

На рис. 1 представлены изотермы равновесных составов фаз водорода и азота для температур $78^{\circ}\text{K} \div 90^{\circ}\text{K}$ и давлений $0 \div 60 \text{ атм}$, а в табл. 1 приведены данные фазового равновесия для наиболее интересующих нас температур $65^{\circ}\text{K} \div 90^{\circ}\text{K}$ и давлений $10 \div 30 \text{ атм}$.

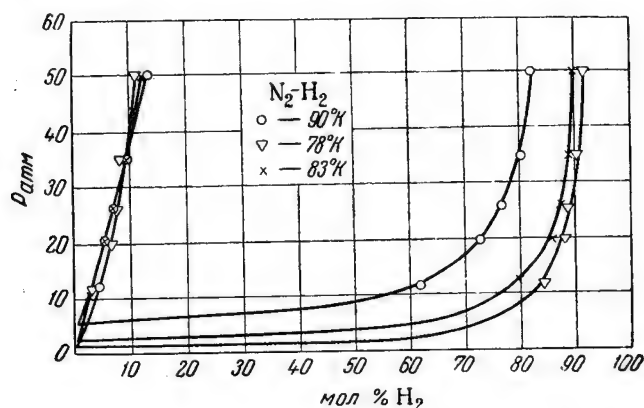


Рис. 1. Равновесные составы жидкости и пара для смеси H_2-N_2 .

Данные всех авторов согласуются между собой по составам газовой фазы при температурах 83, 88, 90 и 95°K . При температуре $77,5^{\circ}\text{K}$ данные Руэман и Цинн по составу газовой фазы на 8% расходятся с данными, полученными Гоникбергом, Фастовским, Гурвичем и Фершойл. Составы жидких фаз идентичны у всех авторов.

Таблица 1

Фазовые равновесия составов фаз водорода при температуре $65^{\circ}\text{K} \div 90^{\circ}\text{K}$ и давлении $10 \div 30 \text{ атм}$

Давление, атм	Состав фаз (содержание водорода, % мол.)											
	65°K		70°K		80°K		90°K		100°K		110°K	
	жидкость	пар	жидкость	пар	жидкость	пар	жидкость	пар	жидкость	пар	жидкость	пар
10	1,8	—	—	—	1,8	—	1,5	—	0,6	—	—	—
12	2,2	—	2,5	—	2,4	—	2,2	—	1,1	—	—	—
20	3,6	98,1	3,8	95,8	4,0	88,5	4,1	71,0	3,6	52	2,2	22,7
30	5,1	98,1	5,6	96,8	6,0	90,8	6,6	77,0	6,6	59,6	6,0	35,2

Анализ этих экспериментальных данных позволяет нам сделать следующие выводы:

1. С повышением температуры содержание азота в паровой фазе при постоянном давлении резко возрастает. Так, например, для изобары $p=20$ атм при изменении температуры от 65°K до 110°K содержание азота в равновесной паровой фазе возрастает от 1,9 до 77,3%.

2. При постоянной температуре с повышением давления состав паровой фазы меняется менее резко, причем для всех изотерм характерно первоначальное понижение содержания азота в паровой фазе с ростом давления, а затем его повышение. Особенно резко это сказывается для изотерм 100°K и 110°K при высоком давлении.

Как известно, двухкомпонентные системы при наличии двух фаз имеют две степени свободы; поэтому можно произвольно задаваться любыми двумя параметрами, предопределяя тем самым значения остальных параметров равновесной системы. В нашей практике всегда известны давление и температура процессов, а требуется узнать соответствующий этим условиям состав паровой фазы (на выходе из промывной колонны). Как мы уже указали, при орошении колонны чистым азотом (99,95%) состав смеси водорода и азота после промывки может быть определен с помощью приведенных на рис. 1 изотерм равновесных составов фаз для этой системы.

Ошибочно представление, что температура насыщенной смеси водорода и азота, выходящей из промывной колонны, может быть определена по парциальному давлению в ней азота.

Для анализа этого положения в табл. 2 приведены парциальные давления азота в смеси его с водородом для интервала температур 70°K — 110°K и двух давлений $P=20$ атм и $P=30$ атм и соответствующее этим же температурам давление насыщенных паров азота.

Таблица 2

Парциальные давления азота в смеси его с водородом и давления насыщенных паров азота при одинаковых температурах

Температура, $^\circ\text{K}$	$P=20$ атм		$P=30$ атм		Давление насыщенных паров азота, атм
	содержание азота в смеси, % мол	парциальное давление азота в смеси, атм	содержание азота в смеси, % мол	парциальное давление азота в смеси, атм	
70	4,2	0,84	3,2	0,96	0,4
80	11,5	2,30	9,2	2,76	1,4
90	19,0	3,80	23,0	6,90	3,7
100	48,0	9,60	40,4	12,12	8,0
110	77,3	15,46	64,8	19,44	15,0

Для составления материального баланса процесса отмывки окиси углерода и, следовательно, для определения расхода на

этот процесс жидкого азота необходимо знать состав кубовой жидкости.

Приведенный выше начальный состав промываемой газовой смеси показывает, что в данном случае имеется четырехкомпонентная система: $H_2-N_2-CO-CH_4$ (кислород в конвертированном газе отсутствует).

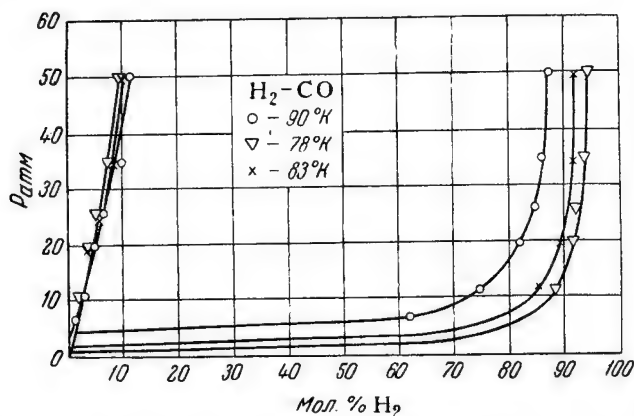


Рис. 2. Равновесные составы жидкости и пара для смеси H_2-CO .

В литературе нет данных по составу равновесных фаз для четырехкомпонентных систем. Изучением фазового равновесия двойных смесей N_2-CO и H_2-CO (см. рис. 2 и 3) занимались Торочешников⁵ и Фишер⁶, а тройных смесей N_2-H_2-CO и $H_2-CH_4-N_2$ Руэман и Цинн², Фишер⁶, Фершойл⁴.

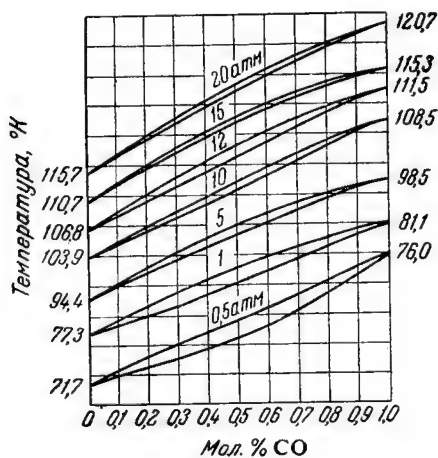


Рис. 3. Равновесные составы жидкости и пара для смеси N_2-CO .

Особенностью процесса разделения смеси H_2-N_2-CO является то, что он осуществляется при температурах значительно более низких, чем критическая температура метана. Поэтому процесс, протекающий в промывной колонне, можно с достаточной для практики точностью исследовать, воспользовавшись диаграммой тройной смеси H_2-N_2-CO .

Системы, состоящие из трех взаиморастворимых компонентов, имеют три степени свободы, т. е. при заданных значениях давления и тем-

пературы может быть неограниченное количество равновесных составов жидкости и пара. Данные фазового равновесия трехкомпонентных систем изображаются графически в плоскости равностороннего треугольника, вершины которого соответствуют

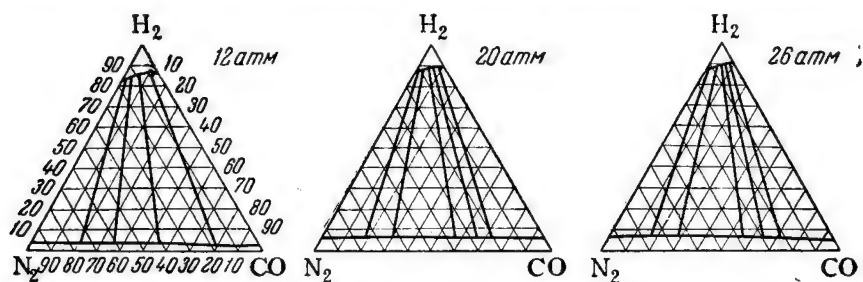


Рис. 4. Равновесные составы жидкости и пара смеси H_2-N_2-CO при $78^\circ K$.

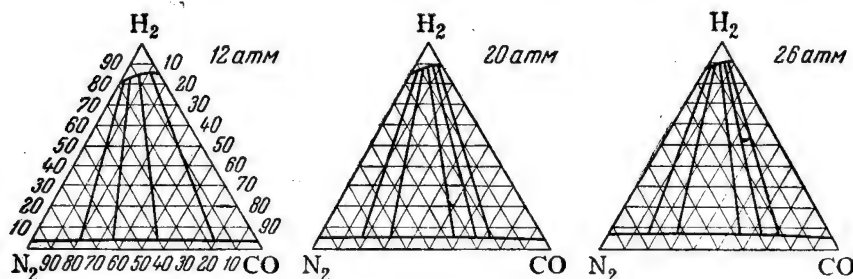


Рис. 5. Равновесные составы жидкости и пара смеси H_2-N_2-CO при $83^\circ K$.

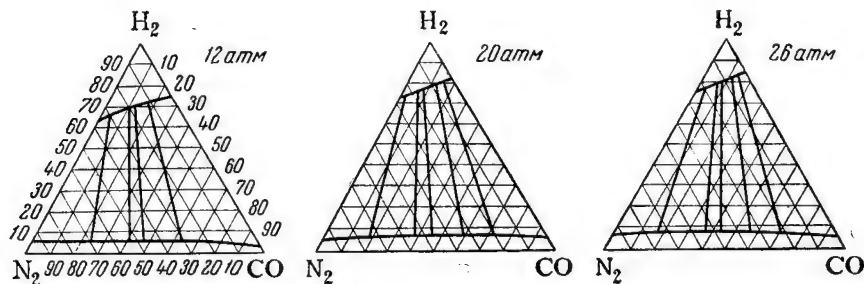


Рис. 6. Равновесные составы жидкости и пара смеси H_2-N_2-CO при $90^\circ K$.

чистым компонентам, стороны—бинарным смесям, а точки внутри треугольника—трехкомпонентной смеси. Равновесные составы жидкой и паровой фаз изображены прямыми, так называемыми канонами.

На рис. 4, 5, 6 представлены кривые равновесия тройной смеси H_2-N_2-CO в интересующем нас диапазоне давлений и температур.

Руэман и Цинн, используя данные фазового равновесия бинарных смесей H_2-N_2 и N_2-CO и тройной смеси H_2-N_2-CO , расчетным путем определили для разных температур и давлений минимальные количества флегмы, требующейся для промывки 150 нм^3 газовой смеси, содержащей 6% объемн. CO (табл. 3).

Таблица 3

Минимальное количество жидкого азота, необходимое для промывки 150 м^3 газовой смеси, содержащей 6% объемн. CO

Температура, °К	Давление, атм				
	12	20	26	35	50
	Количество нм^3 сжиженного азота				
90	26	24	23	27	25
83	15	13	14	17	18
78	16	13	12	13	16

Из данных, приведенных в табл. 3, следует, что оптимальными являются давления 20—26 атм.

Зная количество азота, подаваемое на промывку, составы и количество газов, поступающих и отводимых после отмывки CO, можно определить состав и количество кубовой жидкости. В табл. 4 приведены равновесные соотношения жидкость—пар для тройной смеси H_2-N_2-CO при $P=12 \text{ атм}$. Исходная газовая смесь не находится в равновесии с кубовой жидкостью. Если рассматривать нижнюю тарелку колонны как идеальную, то с кубовой жидкостью могут находиться в равновесии пары, поднимающиеся с этой тарелки.

Таблица 4

Равновесные соотношения жидкость — пар для системы H_2-N_2-CO
($P=12 \text{ атм}$)

в газовой фазе	Молярная доля CO				
	в конденсате при равновесии		в газовой фазе	в конденсате при равновесии	
	83°К	88°К		83°К	88°К
0,010	0,0712	0,0447	0,035	0,2490	0,1560
0,015	0,1068	0,0671	0,040	0,2845	0,1790
0,020	0,1425	0,0895	0,045	0,3205	0,2014
0,025	0,1780	0,1120	0,050	0,3550	0,2240
0,030	0,2134	0,1341			

Используя данные фазового равновесия, Руэман и Цинн определили минимальное число теоретических тарелок, необходимое для отмывки газа от содержащегося в нем CO, приняв конечное содержание CO на выходе из колонны в смеси водорода и азота равным 0,001%. Расчет числа тарелок выполнен для 150 нм^3 исходной смеси, содержащей 6% CO, причем для отмывки этого

количества окиси углерода ими было принято 50 м^3 сжиженного азота.

Таким образом, на 1 м^3 окиси углерода приходится

$$\frac{50}{9} = 5,5 \text{ м}^3 \text{ сжиженного азота}$$

Результаты этого расчета приведены в табл. 5.

Из данных, приведенных в табл. 5, следует, что число тарелок мало меняется в зависимости от давления, но резко уменьшается с понижением температуры.

В промывной колонне разделения коксового газа при температуре орошаемого азота 83°K — 85°K имеется 40 тарелок, что свидетельствует о недостаточной точности результатов расчетов Руэман и Цинн.

Согласно же расчетам Руэман и Цинн, при $T=83^\circ\text{K}$ и $P=26 \text{ атм}$ минимальное

количество требующегося азота составляет $1,56 \text{ нм}^3$ на $1 \text{ нм}^3 \text{ СО}$, а при определении числа тарелок в промывной колонне, как уже указывалось, ими был принят расход азота равным $5,5 \text{ нм}^3$ на $1 \text{ нм}^3 \text{ СО}$.

При расчете количества азота, которое нужно для промывки конвертированного газа, мы исходили из неизбежного расхода азота высокого давления, необходимого для покрытия потерь холода, связанных с процессом отмывки окиси углерода при температуре 80°K . При этом мы принимали, что потери холода в окружающую среду составляют 2 ккал/нм^3 газа, а недорекуперация— 5°C . В этом случае мы вправе написать следующее уравнение:

$$(100 + V_{\text{N}_2})2 + (100 + V_{\text{N}_2})5 \cdot C_p = \Delta i_T V_{\text{N}_2}$$

где V_{N_2} —расход азота высокого давления на 100 м^3 конвертированного газа, $\text{нм}^3/\text{час}$;

C_p —удельная теплоемкость конвертированного газа и азота, ккал/м^3 ;

Δi_T —дрессельный эффект азота с давлением 200 атм и температурой 228°K , ккал/м^3 .

Решая это уравнение, находим, что для промывки 100 нм^3 конвертированного газа требуется 21 нм^3 азота с давлением 200 атм .

В агрегате разделения коксового газа на 100 нм^3 газовой смеси нормально расходуется 27 нм^3 азота высокого давления. Согласно литературным данным, для промывки 100 нм^3 газов, содержащих 3% СО , подается $21,7 \text{ нм}^3$.

Таблица 5
Число тарелок, необходимых для промывки 150 м^3 смеси азота и водорода, содержащей 6% СО

Температура, $^\circ\text{K}$	$P, \text{ атм}$		
	12	20	35
90	12	10	15
83	6	6	7
78	4	5	7

В приведенных ниже расчетах количество азота на 100 нм^3 промываемого конвертированного азота принято нами равным 27 нм^3 .

Рассмотрим процесс промывки при давлении 26 атм двух газовых смесей, отличающихся начальным содержанием азота и водорода:

	1-я газовая смесь % объемн.	2-я газовая смесь % объемн.
CO . . .	5,9	5,3
H ₂ . . .	89,7	69,5
N ₂ . . .	2,4	23,5
CH ₄ . . .	2,0	1,7

Состав 1-й газовой смеси после охлаждения ее до 83°K мало изменяется. Следует ожидать конденсации метана, в котором частично растворится азот, водород и окись углерода.

Так как отсутствуют данные по константам равновесия для рассматриваемых газовых смесей в нужном интервале температур и давлений, состав газов на входе в промывную колонну принимаем по литературным данным⁷:

	м^3	% объемн.
H ₂	89,7	93
CO	3,8	4
N ₂	2,4	2,5
CH ₄	0,3	0,5

Определим состав газовой фазы на выходе из промывной колонны, исходя из уравнения теплового баланса:

$$G_{\text{N}_2} r_{\text{N}_2} = G_{\text{CO}} r_{\text{CO}} + G_{\text{CH}_4} r_{\text{CH}_4} \quad (1)$$

где G_{CH_4} и G_{CO} —количество конденсирующегося метана и окиси углерода соответственно $0,3 \text{ м}^3$ и $3,8 \text{ м}^3$;

G_{N_2} —количество расходуемого азота на конденсацию CO и CH₄;

r_{CO} —теплота испарения CO, равная 1437 ккал/моль ;

r_{CH_4} —теплота испарения CH₄, равная 2048 ккал/моль ;

r_{N_2} —теплота испарения N₂, равная 1285 ккал/моль .

Из уравнения (1) следует:

$$G_{\text{N}_2} = \frac{3,8 \cdot 1437 + 0,3 \cdot 2048}{1285} = 4,7 \text{ м}^3$$

Таким образом, в газовой фазе общее количество азота составит

$$4,7 + 2,4 = 7,1 \text{ м}^3$$

Равновесная же газовая фаза при $P=26 \text{ атм}$ и $T=83^\circ\text{K}$ содержит (см. рис. 1):

	%	м^3
H ₂	87	89,0
N ₂	13	13,2

Следовательно, в колонне, кроме того, происходит насыщение водорода азотом, что должно сопровождаться соответствующим понижением температуры.

Для получения стехиометрической азото-водородной смеси следует дозировать $16,6 \text{ м}^3$ азота. Согласно материальному балансу колонны, кубовая жидкость, отводимая из колонны, должна иметь следующий состав:

	м^3	%
CO	3,8	27
N ₂	9,4	66,6
H ₂	0,7	4,25
CH ₄	0,3	2,15

Таким образом, на промывку должно быть подано азота

$$13,2 + 9,4 - 2,4 = 20,2 \text{ м}^3$$

С учетом дозируемого азота общее количество потребного азота составит

$$20,2 + 16,6 = 36,8 \text{ м}^3$$

Далее рассмотрим процесс промывки газа состава 2.

Газ, поступивший на промывку после азотного испарителя, содержит:

	м^3	% объемн.
H ₂	69	88,1
CO	3,4	4,3
N ₂	5,5	7,0
CH ₄	0,5	0,6

Исходя из уравнения (1), определим количество расходуемого азота на конденсацию метана и окиси углерода

$$G_{\text{N}_2} = \frac{3,4 \cdot 1437 + 0,5 \cdot 2048}{1285} = 4,4 \text{ м}^3$$

Таким образом, в газовой фазе общее количество азота составит

$$5,5 + 4,4 = 9,9 \text{ м}^3$$

Азото-водородная смесь на выходе из колонны содержит (из условия равновесия):

	м^3	%
N ₂	10,1	13
H ₂	68,5	87

Для получения стехиометрической азото-водородной смеси следует дозировать азот в количестве $12,9 \text{ м}^3$.

Отводимая фракция из колонны имеет согласно материальному балансу колонны следующий состав:

	м ³	%
CO	3,4	28
N ₂	7,7	63,5
H ₂	0,5	4,4
CH ₄	0,5	4,1

Таким образом, на промывку должно быть подано азота:

$$10,1 + 7,7 - 5,5 = 12,3 \text{ м}^3$$

С учетом дозируемого азота необходимо следующее количество азота:

$$12,3 + 12,9 = 25,2 \text{ м}^3$$

Результаты всех вычислений сведены в табл. 6.

Таблица 6

Состав газов до и после отмывки азотом

Наименование компонентов	Состав исходного газа		Состав газа после испарителя		Состав газа на выходе из колонны		Состав отводимой фракции		Количество дозированного азота	Количество азота на про- мывку	Состав стехиометрической смеси	
	м ³ /час	%	м ³ /час	%	м ³ /час	%	м ³ /час	%			м ³ /час	%
I состав												
H ₂	89,7	89,7	89,7	93	89,0	87	0,7	4,25	—	—	89,0	75
CO	5,9	5,9	3,8	4	—	—	3,8	27	—	—	—	—
N ₂	2,4	2,4	2,4	2,5	13,2	13	9,4	66,6	16,6	20,2	29,8	25
CH ₄	2,0	2,0	0,3	0,5	—	—	0,3	2,15	—	—	—	—
Всего	100	100	96,2	100	102,2	100	14,2	100	16,6	20,2	118,8	100
II состав												
H ₂	69,5	69,5	69,0	88,1	68,5	87	0,5	4,4	—	—	68,5	75
CO	5,3	5,3	3,4	4,3	—	—	3,4	28,0	—	—	—	—
N ₂	23,5	23,5	5,5	7,0	10,1	13	7,7	63,5	12,9	12,3	23,0	25
CH ₄	1,7	1,7	0,5	0,6	—	—	0,5	4,1	—	—	—	—
Всего	100	100	78,4	100	78,6	100	12,1	100	12,9	12,3	91,5	100

Как следует из приведенных выше расчетов, принятый нами расход азота высокого давления достаточен для проведения процесса отмывки окиси углерода и получения стехиометрической азото-водородной смеси при большом содержании азота в исходном газе и недостаточен при малом содержании азота.

Расход энергии на этот процесс складывается из энергии сжатия азота и аммиака, гидравлических потерь промываемого газа и энергии, затрачиваемой на получение азота. Расход энергии, связанный непосредственно с промывкой газа от CO, составит 8 квт-ч на 100 м³ сырого газа.

Дополнительный расход энергии при этом составит 185—200 *квт-ч* на 1 *т* аммиака.

В заключение необходимо отметить, что расход азота на процесс отмывки окиси углерода нами установлен по материальному балансу промывной колонны с учетом законов фазового равновесия.

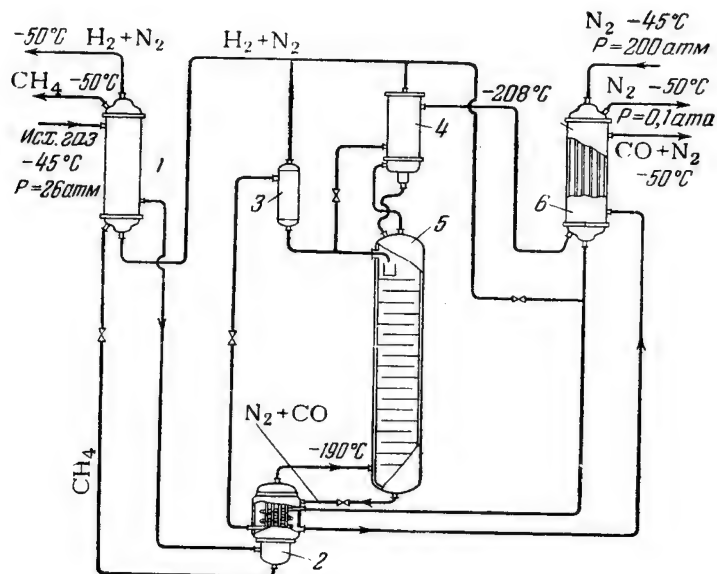


Рис. 7. Схема блока промывки газа от CO жидким азотом:
1,6—теплообменник; 2—азотный испаритель; 3—отделитель жидкого азота;
4—вакуумный конденсатор; 5—промывная колонна.

Проверка правильности расчетов количества азота для обеспечения нужной флегмы (или абсорбента) пока невозможна ввиду отсутствия надежного метода расчета числа тарелок.

Принципиальная схема блока промывки газа от CO жидким азотом представлена на рис. 7.

Выводы

1. Дан анализ имеющихся экспериментальных данных фазовых равновесий системы азот—водород и рассмотрены возможности их применения для расчета процесса отмывки конвертированного газа от окиси углерода жидким азотом.

2. Показано, что температура насыщенной смеси водород—азот, выходящей из промывной колонны, не может быть определена по парциальному давлению в ней азота.

3. Найдено, что выполненные Руэман и Цинн расчеты для определения теоретического числа тарелок и минимального

количества азота для отмывки СО из коксового газа не соответствуют действительным данным и поэтому не могут быть использованы для практических расчетов.

4. Приведена методика расчета для определения количества азота, требуемого для отмывки СО жидким азотом, в зависимости от состава исходного конвертированного газа.

Литература

1. М. Г. Гоникберг, В. Г. Фастовский, И. Г. Гурвич, ЖФХ, **13**, 1669 (1939).
2. M. Ruhemann, N. Zipp, Physik-Zeitschr. d. Sowietunion, **12**, 389 (1937).
3. Ф. А. Штеккель, Н. М. Цинн, ЖХП, **16**, № 8, 24 (1939).
4. T. T. Uerschoule, Philos. Trans. Roy. Soc., **A230**, 189 (1931).
5. Н. С. Торочешников, ЖХП, **13**, 21 (1936); ЖТФ, **7**, 10 (1937).
6. Fischer, Ann. Phys. **31**, 116, 531 (1938).
7. J. S. Bardin, D. B. Beery, Petroleum Refiner, **32**, № 2, 99 (1953).

У. АЗОТНЫЕ УДОБРЕНИЯ

В. Е. ГОРФУНКЕЛЬ, кандидат техн. наук Я. И. КИЛЬМАН

ПОЛУЧЕНИЕ РАСТВОРОВ НИТРИТ-НИТРАТА КАЛЬЦИЯ МЕТОДОМ ПОГЛОЩЕНИЯ ОКИСЛОВ АЗОТА ИЗ ХВОСТОВЫХ НИТРОЗНЫХ ГАЗОВ ИЗВЕСТКОВЫМ МОЛОКОМ

Сообщение второе

В первом сообщении¹ дано описание опытной установки и изложены результаты исследований по определению зависимости гидравлического сопротивления башни щелочного поглощения окислов азота от линейной скорости газов и времени пробега.

Настоящая статья посвящена исследованию зависимости степени поглощения окислов азота от различных факторов. Рассмотрены также некоторые вопросы, имеющие существенное значение для проектирования и эксплуатации (образование двойных солей, выбор числа ступеней абсорбции и т. д.).

1. Зависимость степени поглощения окислов азота от различных факторов

Степень поглощения окислов азота зависит от ряда факторов: линейной скорости нитрозных газов и времени пребывания их в башне щелочного поглощения, концентрации окислов азота и степени их окисленности, концентрации нитрит-нитратов и активной окиси кальция в циркулирующем растворе, а также от плотности орошения.

Рассмотрим влияние каждого фактора на степень поглощения окислов азота в башне щелочного поглощения.

1. Влияние линейной скорости газов и времени их пребывания в башне щелочного поглощения

Для выяснения влияния линейной скорости на степень поглощения окислов азота необходимо исключить влияние степени окисленности NO в NO₂ в нитрозных газах. В наших исследованиях степень окисленности газов, поступавших в башню,

колебалась от 65 до 80%. Насадка башни состояла из керамических колец размером $100 \times 100 \times 10$ мм, которые были уложены правильными рядами. Поверхность 1 м^3 насадки составляла $57,8 \text{ м}^2$, а свободный объем $0,735 \text{ м}^3$. Изменение линейной скорости газа от 0,162 до 0,65 м/сек достигалось увеличением или уменьшением расхода газа, при этом соответственно менялась и продолжительность пребывания газов в башне.

Зависимость степени поглощения от линейной скорости газов в свободном сечении башни и времени пребывания в зоне реакции показана на рис. 1.

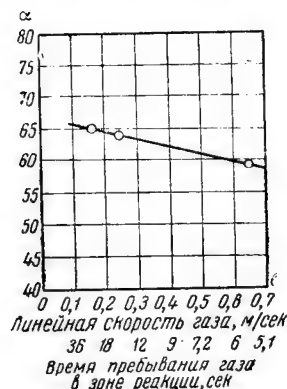


Рис. 1. Зависимость степени абсорбции от линейной скорости газов в свободном сечении башни при концентрации $\text{NO} + \text{NO}_2$ на входе 0,5% объемн. Состав циркулирующего раствора: CaO —6,2—6,4 г/л; $\text{Ca}(\text{NO}_2)_2$ —120—150 г/л; $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ —105—158 г/л.

Для условий, при которых проводились исследования, зависимость степени поглощения (в %) от линейной скорости газа выражается уравнением

$$\alpha = 66,83 - 11,28 \omega \quad (1)$$

где ω —линейная скорость газов в свободном сечении башни, м/сек;

α —степень поглощения, %.

Как видно из рис. 1, увеличение линейной скорости газов в четыре раза (от 0,162 до 0,65 м/сек) и, следовательно, производительности башни в четыре раза влечет за собой сравнительно небольшое понижение степени поглощения (от 65 до 59%).

На основании этих данных можно сделать вывод, что оптимальная скорость газов определяется максимально допустимым для данных условий гидравлическим сопротивлением аппарата.

Большое влияние на степень поглощения окислов азота оказывает конструктивное оформление башни, т. е. отношение высоты ее к диаметру.

Для двух башен щелочного поглощения с равным объемом насадки (одинаковое время пребывания газов в зоне реакции), но с различным отношением высоты башни к диаметру, степень поглощения больше в той башне, у которой больше отношение высоты к диаметру. В этом нетрудно убедиться, определив значения коэффициентов скорости поглощения на основании опытных данных.

В. И. Атрошенко^{2,3} рекомендует определять коэффициент скорости поглощения окислов азота щелочами по уравнениям Паррингтона и Паркера⁴, а также Хеннеля⁵

$$\ln \frac{C_0}{C_1} = K \cdot q \cdot \frac{Q}{v} \quad (2)$$

$$\ln(1 - \alpha) = -K \cdot q \cdot \frac{Q}{v} = -K \cdot q \cdot \tau \quad (3)$$

где τ —время поглощения, сек.;
 K —коэффициент скорости поглощения, имеющий размерность $1/\text{сек} \cdot \text{м}^2$ и пропорциональный количеству окислов азота, поглощаемых в одну секунду 1 м^2 поверхности насадки;
 C_0 —начальная концентрация окислов азота в нитрозных газах, выраженная в любых значениях;
 C_1 —конечная концентрация нитрозных газов;
 α —степень абсорбции в долях единицы;
 q —удельная поверхность насадки, $\text{м}^2/\text{м}^3$;
 Q —свободный объем насадки башни, м^3 ;
 v —секундный расход газа в рабочих условиях, $\text{м}^3/\text{сек}$.
Сравнивая уравнения (2) и (3), можно убедиться, что последнее получено из первого путем простейших преобразований. Действительно

$$\ln \frac{C_0}{C_1} = -\ln \frac{C_1}{C_0} = -\ln \left(\frac{C_0 - C_0 + C_1}{C_0} \right) = -\ln (1 - \alpha)$$

Из уравнения (3) получаем формулу для подсчета значений коэффициента скорости поглощения K :

$$K = -\frac{2,303 \lg (1 - \alpha)}{q \cdot \tau} \quad (4)$$

В табл. 1 приведены коэффициенты скорости поглощения K , рассчитанные по формуле (4) на основании экспериментальных данных.

Таблица 1

Коэффициенты скорости поглощения

$K \cdot 10^3, \text{м}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$	$w, \text{м/сек}$	$\tau, \text{сек.}$	$\alpha, \text{в долях единицы}$	$q, \text{м}^2/\text{м}^3$
0,795	0,1625	22,22	0,650	58,7
1,182	0,2438	14,81	0,642	58,7
2,775	0,6500	5,55	0,595	58,7

Зависимость коэффициента скорости поглощения K от линейной скорости газа в свободном сечении башни щелочного поглощения (для условий работы, при которых проводились эксперименты) довольно точно отражается уравнением

$$K = 0,0041 \cdot w^{0,9} \quad (5)$$

где K —коэффициент скорости поглощения;
 w —линейная скорость газов в свободном сечении башни, м/сек .

В табл. 2 приведены экспериментальные и расчетные значения K при линейных скоростях газа от 0,1625 до 0,65 м/сек .

Таблица 2

Зависимость коэффициента скорости поглощения от линейной скорости газа

$w, \text{м/сек}$	Значения $K \cdot 10^3, \text{м}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$	
	экспериментальные	расчетные
0,1625	0,795	0,799
0,2438	1,182	1,153
0,6500	2,775	2,782

2. Влияние концентрации окислов азота и степени окисленности NO в NO₂ в исходном газе на степень поглощения

При понижении концентрации окислов азота в исходном газе соответственно уменьшается парциальное давление окислов, что приводит к понижению степени поглощения.

В табл. 3 приведены данные по изменению степени поглощения в зависимости от концентрации окислов азота в исходном газе при содержании нитрит-нитратов в циркулирующих растворах 186—247 г/л.

Таблица 3

Влияние концентрации окислов азота на степень поглощения

Концентрация NO+NO ₂ , % объемн.		Степень поглощения, %	Удельный вес раствора, г/см ³	Температура раствора, °С	Состав раствора, г/л			
на входе	на выходе				CaO _{активн.}	Ca(NO ₂) ₂	Ca(NO ₃) ₂	CaCO ₃
0,94	0,18	81,0	1,135	28,8	6,1	103	83	19
0,62	0,16	74,0	1,203	32,0	6,1	103	114	47
0,47	0,14	70,0	1,199	33,0	6,4	100	116	48
0,40	0,15	63,0	1,195	32,0	6,4	103	108	48
0,34	0,12	65,0	1,204	32,0	7,5	121	126	54

Концентрация окислов азота изменялась от 0,34 до 0,94% объемн.

Опыты с содержанием окислов азота в исходных газах, равным 0,94%, проводились при удельном объеме насадки 0,72 м³/т HNO₃ в сутки*, линейной скорости газа в свободном сечении 0,325 м/сек, времени пребывания газа в зоне реакции 11,1 сек. Все остальные опыты проведены при удельном объеме насадки 1,45 м³/т HNO₃ в сутки, линейной скорости газа в свободном сечении 0,1625 м/сек и времени пребывания газа в зоне реакции 22,2 сек.

В табл. 3 приведены максимальные значения степени поглощения. При повышении концентрации растворов степень поглощения заметно снижалась. Следует отметить, что при концентрации окислов азота в исходном газе порядка 0,3—0,4% не удалось достигнуть степени поглощения в 80%, лишь в отдельных случаях (удельный объем насадки 1,45 м³/т HNO₃ в сутки) степень абсорбции составляла 70%. Поэтому абсолютное содержание NO+NO₂ в выхлопных газах было выше санитарной нормы (0,10%); минимальная концентрация NO+NO₂ на выхлопе составила 0,12%. При содержании окислов азота в исходном газе в 0,35% и повы-

* При подсчете удельного объема башни щелочного поглощения расход нитрозных газов, эквивалентный производительности системы абсорбции (кислотной и щелочной) в 1 т HNO₃ в сутки, принят равным 160 н.м³ в час.

шении концентрации нитрит-нитратов в циркулирующем растворе до 300 г/л содержание окислов азота в выхлопных газах увеличивалось до 0,15%. Для уменьшения содержания окислов азота в выхлопных газах до 0,1% нужно увеличить удельные объемы насадки.

Следует отметить, что при всех исследованных исходных концентрациях $\text{NO} + \text{NO}_2$ в поступающем газе, степень поглощения повышалась при увеличении соотношения нитритов к нитратам в получаемых растворах. Это свидетельствовало о том, что скорость поглощения эквимолекулярной смеси NO и NO_2 больше скорости поглощения чистой NO_2 . В этом отношении процесс поглощения окислов азота известковым молоком не отличается от процесса поглощения окислов азота растворами едкого натра.

Поэтому степень окисленности NO в NO_2 в нитрозных газах, поступающих в башню щелочного поглощения, должна быть около 50%. Предварительное окисление NO в NO_2 до 50% производится, как известно, в окислительной башне, устанавливаемой между башнями кислотного и щелочного поглощения. Необходимый для этой цели удельный объем окислительной башни для установок, работающих под атмосферным давлением, зависит от условий работы системы кислотной абсорбции и лежит в пределах 2,5—5,0 м³/т HNO_3 в сутки. При повышении степени окисленности более чем на 50% увеличивается удельный объем как самой окислительной башни, так и башни щелочного поглощения. Для производства нитритов на установках щелочной абсорбции оптимальная степень окисленности NO в NO_2 на входе в башню щелочного поглощения должна быть несколько ниже 50%, так как процесс окисления NO в NO_2 протекает и в самой башне. При получении нитратов, в частности нитрата кальция, степень окисленности в 50% является минимальной. Оптимальная же степень окисленности должна определяться для каждого конкретного случая на основе технико-экономических расчетов.

При вводе в поглотительную башню неокисленных газов непосредственно после башен кислотной абсорбции, необходимый (для достижения равной степени поглощения) удельный объем поглотительных башен будет значительно больше суммы удельных объемов окислительной и поглотительной башен, а потребное количество насадки увеличивается в несколько раз.

Поэтому процесс поглощения окислов азота из нитрозных газов необходимо проводить в две стадии.

3. Влияние концентрации нитрит-нитрата кальция в циркулирующем растворе на степень поглощения

Выяснение зависимости степени поглощения от концентрации нитрит-нитратов в циркулирующих растворах имеет большое значение для проектирования, так как позволяет правильно выбрать и обосновать сокращение удельного объема башен щелочного

поглощения путем перехода от одной ступени абсорбции к двум. В последнем случае можно применить орошение насадки башен циркулирующими растворами с различным содержанием нитрит-нитратов кальция и, следовательно, интенсифицировать работу второй башни.



Рис. 2. Зависимость процента абсорбции от содержания нитрит-нитрата в циркулирующем растворе при:

плотности орошения 16 м³/м².час, содержания СаО—6 г/л, концентрации NO+NO₂ в газах на входе в башню—0,95%; скорости газа 0,325 м/сек; времени пребывания газов в насадке башни—11,1 сек.

концентрации раствора носит линейный характер и выражается эмпирическим уравнением

$$\alpha = 100 - 0,1042 \cdot C \quad (6)^*$$

где α —степень поглощения, %;

C —суммарное содержание нитрит-нитратов, г/л.

Приведенные ниже значения степени поглощения, полученные экспериментально и подсчитанные по уравнению (6), близки между собой:

Степень поглощения в %, полученная экспериментально	81,0	77,2	60,1	57,4
Степень поглощения в %, подсчитанная по уравнению (6)	80,5	77,9	62,7	57,1

Коэффициент 0,1042 в уравнении (6) справедлив лишь при концентрации окислов азота (NO+NO₂) в исходном газе порядка 0,95%. Для других значений концентраций окислов азота в уравнении (6) получают иные коэффициенты. Однако линейный ха-

* Молярное отношение нитритов к нитратам в циркулирующих растворах находилось в пределах от 1,6 : 1 до 1,15 : 1.

раक्टर зависимости степени поглощения от содержания нитрит-нитрата кальция в циркулирующем растворе сохраняется во всем исследованном интервале концентраций окислов азота (от 0,3 до 1,1%) в исходном газе.

Так, например, при концентрации окислов азота ($\text{NO} + \text{NO}_2$) в исходном газе в 0,35% (время пребывания нитрозных газов в зоне реакции 22,2 сек., линейная скорость газа 0,162 м/сек, содержание активной CaO 6,3 г/л, плотность орошения насадки 16 м³/м²·час) зависимость степени поглощения от концентрации нитрит-нитратов в циркулирующих растворах выражается уравнением

$$\alpha = 100 - 0,1362 \cdot C \quad (7)$$

где α —степень поглощения, %;

C —суммарное содержание нитрит-нитратов, г/л.

Сравнивая полученные эмпирические уравнения (6) и (7), можно сделать вывод, что влияние содержания нитрит-нитратов кальция в циркулирующем растворе на степень поглощения окислов азота проявляется сильнее при более низких концентрациях $\text{NO} + \text{NO}_2$ в исходном газе.

4. Влияние плотности орошения насадки на степень поглощения

Зависимость степени поглощения от плотности орошения насадки циркулирующими растворами нитрит-нитрата кальция изучена недостаточно. Полагали, что при увеличении плотности орошения повышается степень поглощения и лучше удаляются осадки с керамических колец. В соответствии с этим, при проектировании принимались значения плотности орошения порядка 35—40 м³/м²·час. С другой стороны, в некоторых работах рекомендуется применять значительно меньшие плотности орошения. Так, В. А. Клевке и М. А. Миниович, ссылаясь на данные работы одного из зарубежных заводов, указывают, что увеличение плотности орошения насадки от 2,16 м³/м²·час до 6 м³/м²·час позволило повысить степень поглощения окислов азота известковым молоком от 73—75% до 80—89%.

М. А. Миниович, Н. А. Петриченко и Г. Н. Брызгалова, проводившие изучение процесса поглощения окислов азота известковым молоком на установке полужаковского масштаба, пришли к выводу, что плотность орошения насадки в 5 м³/м²·час следует считать достаточной.

На основании лабораторных опытов по поглощению окислов азота растворами едкого натра и соды, В. И. Атрошенко² рекомендует для заводских условий плотность орошения в 9—10 м³/м²·час.

Определение оптимальной плотности орошения насадки представляло значительный практический интерес. Нами было изучено влияние этого фактора на степень поглощения в интервале значений плотности орошения от 32 м³/м²·час до 15,3 м³/м²·час.

Данные о зависимости степени поглощения от плотности орошения насадки при нормальной работе разбрызгивателя приведены в табл. 4. При этом линейная скорость газов в свободном сечении башни составляла 0,325 м/сек, а время пребывания газов в свободном объеме насадки 11,1 сек.

Таблица 4
Влияние плотности орошения насадки на степень поглощения

Плотность орошения м ³ м ² ·час	Степень абсорбции, %	Концентрация NO+NO ₂ , %		Удельный вес, г/см ³		Температура, °C	Состав раствора, г/л				Молярное отношение нитритов к нитратам
		на входе	на выходе	не фильтро- ванного раствора	фильтрован- ного раствора		CaO актив	Ca(NO ₂) ₂	Ca(NO ₃) ₂	CaCO ₃	
32	51,6	0,514	0,249	1,318	1,262	31,5	6,6	147	240	37,5	0,761 : 1
21,3	56,7	0,485	0,210	1,277	1,236	32,6	6,7	152	197	24,6	0,951 : 1
16	52,0	0,383	0,184	1,299	1,242	38,4	7,0	152	205	33,5	0,922 : 1

Как видно из данных табл. 4, результаты, полученные при работе с плотностями орошения в $32 \text{ м}^3/\text{м}^2 \cdot \text{час}$ и $16 \text{ м}^3/\text{м}^2 \cdot \text{час}$, практически идентичны.

Некоторое увеличение степени абсорбции при плотности орошения $21,3 \text{ м}^3/\text{м}^2 \cdot \text{час}$ по сравнению с плотностями орошения 32 и $16 \text{ м}^3/\text{м}^2 \cdot \text{час}$ можно объяснить тем, что циркулирующий раствор содержал меньшее количество CaCO_3 .

Большое влияние на степень поглощения нитрозных газов оказывает частичная забивка разбрызгивателя.

В табл. 5 приведены данные о зависимости степени поглощения от плотности орошения насадки в период частичной забивки разбрызгивателя при линейной скорости газа в свободном сечении башни в $0,487 \text{ м}/\text{сек}$ и времени пребывания газов в свободном объеме насадки $7,41 \text{ сек}$.

Таблица 5
Влияние плотности орошения насадки на степень поглощения окислов азота

Плотность орошения насадки, м ³ м ² ·час	Степень погло- щения, %	Концентрация NO+NO ₂ , %		Удельный вес, г/см ³		Температура, °C	Состав раствора, г/л				Молярное отношение нитритов к нитратам
		на входе	на выходе	нефильтро- ванный раствор	фильтрован- ный раствор		CaO актив	Ca(NO ₂) ₂	Ca(NO ₃) ₂	CaCO ₃	
32	36,4	0,55	0,35	1,286	1,221	31,2	6,0	148	179	35,0	1,027 : 1
21,3	37,3	0,472	0,296	1,313	1,247	31,6	6,2	167	198	33,2	1,048 : 1
16	43,2	0,498	0,282	1,311	1,262	32,0	6,3	178	209	32,9	1,058 : 1

Как видно из табл. 5, при увеличении плотности орошения в два раза (от $16 \text{ м}^3/\text{м}^2 \cdot \text{час}$ до $32 \text{ м}^3/\text{м}^2 \cdot \text{час}$) степень поглощения окислов азота даже уменьшилась.

При работе башни с частично забитым разбрызгивателем наблюдалась частичная инверсия нитрита в нитрат с выделением вторичной NO в газовую фазу, что резко понижало степень поглощения. Это подтверждается низким молярным отношением нитритов к нитратам в циркулирующем растворе.

Реакция инверсии нитритов в нитраты, а также попадание с нитрозными газами паров и брызг азотной кислоты уменьшают молярное отношение нитритов к нитратам, которое может стать меньше единицы.

Сравнивая данные табл. 4 и 5, можно видеть, какое сильное влияние оказывают частичные забивки разбрызгивателя на степень поглощения. Хотя инверсия нитритов в нитраты при нормальной работе разбрызгивателя была более значительной, чем в случае его частичной забивки (это видно из пониженного молярного соотношения нитритов к нитратам), степень поглощения была в среднем на 14,6% выше.

Данные, полученные нами в результате проведения опытов в ползаводском масштабе, показали, что в интервале плотностей орошения насадки от $32 \text{ м}^3/\text{м}^2 \cdot \text{час}$ до $15,3 \text{ м}^3/\text{м}^2 \cdot \text{час}$ степень поглощения окислов азота не зависит от плотности орошения. Поэтому нет необходимости повышать плотность орошения до $35-40 \text{ м}^3/\text{м}^2 \cdot \text{час}$.

На основании полученных нами данных можно рекомендовать применять плотность орошения не более $15 \text{ м}^3/\text{м}^2 \cdot \text{час}$.

При понижении плотности орошения насадки с $35-40 \text{ м}^3/\text{м}^2 \cdot \text{час}$ до $15 \text{ м}^3/\text{м}^2 \cdot \text{час}$ сократится расход электроэнергии, затрачиваемой на работу циркуляционных насосов. Возможность дальнейшего понижения плотности орошения (до $8-9 \text{ м}^3/\text{м}^2 \cdot \text{час}$, рекомендуемого Атрощенко) должна быть подтверждена путем экспериментальной проверки в заводских условиях.

5. Влияние содержания активной СаО в циркулирующих растворах на степень поглощения. Образование двойных солей

а) Влияние содержания активной СаО на степень поглощения

Вопрос о зависимости степени поглощения окислов азота от содержания активной СаО в циркулирующем растворе представляет практический интерес. При повышении содержания активной СаО на один грамм в литре раствора расход азотной кислоты (в моногидрате) в процессе инверсии увеличивается на $2,25 \text{ кг}/\text{м}^3$.

Мнения различных исследователей по этому вопросу противоречивы. Одни из них полагают, что повышение содержания

активной CaO существенно повышает степень поглощения; по данным других—содержание активной CaO на степень поглощения не влияет.

Следует отметить, что для растворов низкой концентрации верхний предел содержания CaO не ограничен, в то время как для концентрированных растворов он определяется условиями образования двойных солей*.

Опыты по изучению зависимости степени поглощения от содержания активной CaO приводились нами при содержании активной CaO в циркулирующих растворах от 6 до 40 г/л (предельное значение). При содержании активной CaO 40 г/л образуются двойные соли (см. ниже).

В табл. 6 приведены средние данные для двух серий опытов, проводившихся при среднем содержании активной CaO 29,7 г/л и 6,1 г/л, линейной скорости газа в свободном сечении башни 0,162 м/сек и времени пребывания газа в свободном объеме насадки 22,2 сек.

Таблица 6

Влияние содержания активной CaO на степень поглощения

Концентрация $\text{NO} + \text{NO}_2$, %		Степень поглощения	Удельный вес нефльтрованного раствора, г/см ³	Температура, °C	Состав раствора, г/л				Молярное отношение нитритов к нитратам
на входе	на выходе				CaO актив	$\text{Ca}(\text{NO}_2)_2$	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	CaCO_3	
0,533	0,220	58,7	1,311	32,3	29,7	176	160	70,3	1,366 : 1
0,569	0,239	58,1	1,311	29,8	6,1	187	175	71,4	1,328 : 1

Как видно из табл. 6, содержание активной CaO в циркулирующем растворе не влияет на степень абсорбции. Поэтому оптимальное содержание CaO в циркулирующем растворе определяется растворимостью $\text{Ca}(\text{OH})_2$ при данных условиях**, т. е. раствор на выходе из башни должен быть насыщен $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Из изложенного выше ясно, что оптимальное содержание CaO не является постоянным и зависит от плотности орошения и высоты слоя насадки.

Оба фактора определяют понижение содержания активной CaO за один проход раствора через насадку.

При увеличении плотности орошения и понижении высоты слоя насадки оптимальное содержание CaO в растворе, подаваемом на орошение, уменьшается. В практических условиях для получения

* Вопрос об образовании двойных солей будет подробно рассмотрен в дальнейшем.

** Растворимость $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в воде при температурах 20—40° составляет соответственно 1,65—1,53 г в литре воды⁶.

растворов, содержащих 150—300 г/л нитрит-нитрата кальция, колебание оптимального содержания активной СаО невелико и лежит в пределах 5—8 г/л.

б) Образование двойных солей
и возможность получения
концентрированных растворов
нитрит-нитрата кальция

Поглощение окислов азота известковым молоком имеет специфические особенности, отличающие его от поглощения окислов азота другими щелочами (сода или едкий натр). Наиболее важной особенностью является возможность образования двойной соли состава $\text{CaO} \cdot \text{Ca}(\text{NO}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, которая вызывает загустевание, а при известных условиях даже затвердевание циркулирующего раствора.

Подобные явления отмечены в практике работы зарубежных заводов.

Кроме образования двойных солей, наблюдалось и пенообразование.

Образование двойной соли может вызвать большие затруднения при получении концентрированных растворов нитрит-нитрата кальция в процессе поглощения окислов азота известковым молоком.

Проведенные нами в полужаводском масштабе опыты доказали возможность работы башни щелочного поглощения при высокой концентрации нитрит-нитрата кальция в циркулирующем растворе (400—500 г/л) без образования двойных солей.

Как показали наши работы, одним из условий, исключающих образование двойных солей, является высокая степень окисленности NO в NO_2 в поступающих в башню нитрозных газах. При этом получают концентрированные растворы с пониженным молярным отношением нитритов к нитратам.

Однако в процессе работы имели место также случаи, когда содержание нитрита кальция в циркулирующем растворе превышало 230 г/л (при суммарном содержании нитрит-нитратов 400 г/л и более), но ни сильного загустевания растворов, ни затвердевания их не наблюдалось.

В табл. 7 приведены составы этих растворов.

Как видно из данных табл. 7, не только абсолютное содержание $\text{Ca}(\text{NO}_2)_2$ в растворе было высоким, но и отношение нитритов к нитратам было велико. Несмотря на это, образование двойных солей не наблюдалось.

На основании этих данных можно сделать вывод, что при низком содержании активной окиси кальция в циркулирующем растворе порядка 6,2—7,6 г/л двойные соли не образуются. При повышении содержания СаО до 45,0 г/л, как показал опыт нашей работы, происходит затвердевание раствора. В табл. 8 приведены

Составы незатвердевающих растворов

Таблица 7

Удельный вес не-фильтрованного раствора, г/см ³	Температура, °С	Состав раствора, г/л				Суммарное содержание нитрит-нитратов, г/л	Молярное отношение нитритов к нитратам
		СаО актив	Ca(NO ₂) ₂	Ca(NO ₃) ₂	CaCO ₃		
1,370	26	7,5	266	190	38,7	456	1,739 : 1
1,340	28	3,0	253	165	28,5	418	1,905 : 1
1,320	30	7,6	253	143	29,1	396	2,198 : 1
1,351	29	6,4	275	108	36,8	383	3,164 : 1
1,386	30	6,2	333	111	40,6	444	3,696 : 1
1,386	30	7,6	343	99	40,8	442	4,304 : 1

данные о составе циркулирующих растворов, при которых имело место загустевание и затвердевание растворов во время эксплуатации опытной установки.

Состав затвердевающих растворов

Таблица 8

Состав растворов						Примечание
%			г/л			
№ общий	№ нитритный	СаО актив.	Ca(NO ₂) ₂	Ca(NO ₃) ₂	СаО актив.	
4,482	3,012	3,4	192	116	44,9	Раствор пенится и начинает загу- стевать
5,879	3,649	3,3	232	178	44,6	Раствор затвердел (система закупорена)

Для достижения оптимальной степени поглощения окислов азота мы рекомендуем поддерживать содержание активной СаО в циркулирующем растворе 5—8 г/л. Такая концентрация активной СаО не должна привести к образованию двойных солей. По условиям материального баланса, для получения концентрированных растворов СаО необходимо применять известковое молоко повышенной концентрации. Так, например, для получения циркулирующего раствора, содержащего 7,5 г/л активной СаО, 266 г/л Ca(NO₂)₂ и 190 г/л (NO₃)₂, количество СаО в исходном известковом молоке должно быть равно:

$$7,5 + \frac{266}{132} \cdot 56 + \frac{190}{164} \cdot 56 = 7,5 + 112,8 + 64,9 = 185,2 \text{ г/л}$$

Чтобы получить более концентрированные растворы, необходимо применять известковое молоко с содержанием СаО в 200 г/л и выше. При пуске системы на таком концентрированном известко-

вом молоке неизбежно образование двойных солей и закупорка башни и коммуникаций.

Действительно, при содержании 205 г/л СаО в исходном молоке, раствор с концентрацией в 232 г/л $\text{Ca}(\text{NO}_2)_2$ и 178 г/л $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ получается при содержании активной СаО в циркулирующем растворе, равном

$$205 - \frac{232}{132} \cdot 56 - \frac{178}{164} \cdot 56 = 205 - 98,42 - 60,78 = 45,8 \text{ г/л}$$

Но при такой концентрации активной СаО образуются двойные соли и происходит затвердевание раствора (см. табл. 8).

Из изложенного выше следует, что для избежания закупорки аппаратуры (вследствие образования двойных солей) пуск системы в работу во всех случаях должен проводиться на известковом молоке пониженной концентрации с общим содержанием СаО не выше 150 г/л.

Когда же по мере нейтрализации содержание СаО в циркулирующем растворе будет доведено до 5—8 г/л СаО, можно начинать дозировку концентрированного раствора известкового молока.

Поддерживая содержание активной СаО в процессе работы в пределах 5—8 г/л, доводят концентрацию нитрит-нитрата кальция в растворе до требуемого значения.

Применяя такой режим работы, можно избежать закупорки системы даже при получении растворов с концентрацией нитрит-нитратов до 500 г/л.

При содержании нитрит-нитратов до 250 г/л часто наблюдалось слабое пенообразование. При повышении концентрации растворов пенообразование усиливалось, но не мешало нормальной работе.

Когда же (по каким-либо причинам) раствор становился нейтральным или слабокислым, наблюдалось сильное вспенивание, приводившее к перебоям в работе циркуляционного насоса (насос «сбрасывал»).

Вспенивание было особенно сильным при работе с грязным известковым молоком, когда содержание CaCO_3 в циркулирующем растворе доходило до 70—100 г/л.

в) Качество известкового молока

Качество известкового молока в значительной степени решает вопрос об использовании этого вида щелочи для улавливания окислов азота из хвостовых нитрозных газов. При применении загрязненного известкового молока (CaCO_3 , уголь, песок, гидроокиси железа и алюминия, силикаты) вероятность частичной забивки разбрызгивателя возрастает, а следовательно, увеличивается и вероятность работы башни с пониженной степенью абсорбции. Следует отметить, что применение загрязненного молока отражает-

ся и на последующих стадиях производства, в частности, фильтровании инвертированных растворов нитрата кальция. Поэтому известковое молоко необходимо очищать от примесей до поступления в установку щелочного поглощения. Только при применении чистых растворов известкового молока (свободного от песка «недопала» и других примесей) не будет забиваться разбрызгиватель и щелочные башни будут работать длительное время с высокой степенью абсорбции.

II. НЕКОТОРЫЕ ВОПРОСЫ, СВЯЗАННЫЕ С ПРОЕКТИРОВАНИЕМ И ЭКСПЛУАТАЦИЕЙ УСТАНОВОК ДЛЯ ПОГЛОЩЕНИЯ ОКИСЛОВ АЗОТА ИЗВЕСТКОВЫМ МОЛОКОМ

1. Концентрация нитрит-нитрата кальция в поступающих на инверсию растворах и число ступеней абсорбции

Наши исследования, проведенные на полужаводской установке, доказали возможность непрерывного способа получения растворов с концентрацией нитрит-нитратов порядка 500 г/л. Наряду с этим было установлено, что при повышении концентрации нитрит-нитратов в циркулирующем растворе понижается степень поглощения.

Повышение концентрации раствора, поступающего в выпарное отделение, позволяет значительно сократить расход пара и уменьшить поверхность теплообмена в выпарных аппаратах.

Как показали расчеты, для трехкорпусной выпарки растворов нитрит-нитрата кальция повышение концентрации нитрит-нитрата от 300 до 450 г/л должно сократить удельный расход пара на 0,7 т на тонну сухой соли и уменьшить удельную поверхность теплообмена на 3 м² на тонну сухой соли в сутки.

Для решения вопроса о целесообразности повышения концентрации нитрит-нитратов в циркулирующих щелочах разберем несколько возможных вариантов работы башен щелочного поглощения. Принимаем, что степень кислотного поглощения равна 92%, содержание NO+NO₂ в нитрозных газах на входе в башню щелочного поглощения 0,8%, удельный расход газов на входе в башню 3800 нм³ на 1 т продукта (кислотное и щелочное поглощение вместе) в пересчете на моногидрат HNO₃. Общая степень поглощения окислов азота в системе составляет 99% и содержание NO+NO₂ в выхлопных газах равно 0,1% объемн. (санитарная норма).

1-й вариант. Башня щелочного поглощения, орошаемая раствором, содержащим 300 г/л нитрит-нитрата кальция и обеспечивающая очистку газа до содержания NO+NO₂ в 0,1% объемн. в выхлопных газах, переводится на орошение раствором нитрит-нитрата кальция с содержанием 450 г/л. Экстраполируя получен-

ные нами данные, можно рассчитать, что содержание $\text{NO} + \text{NO}_2$ в выхлопных газах увеличится до 0,26% вместо 0,1% объемн. по санитарной норме. Поэтому указанный вариант работы совершенно неприемлем.

Представляет определенный интерес проверка этого варианта с экономической точки зрения. Общая степень поглощения (кислотного и щелочного) при этом варианте понижается с 99 до 97,4%. Дополнительная потеря окислов азота с выхлопными газами равна:

$$3800 \cdot \frac{(0,26 - 0,1)}{100} = 6,08 \text{ м}^3/\text{т} \text{ HNO}_3$$

Так как количество окислов азота, улавливаемых в башне щелочного поглощения, составляет всего 5,5% от общего количества окислов после сеток контактных аппаратов, то потери окислов азота, отнесенные к одной тонне сухой соли, составят:

$$6,08 \cdot \frac{97,4}{5,5} \cdot \frac{126}{164} = 82,8 \text{ м}^3/\text{т}$$

где $\frac{126}{164}$ —соотношение молекулярных весов азотной кислоты и нитрата кальция.

Стоимость теряемых окислов азота в несколько раз превосходит экономию, достигаемую за счет сокращения расхода пара в процессе упарки раствора кальциевой селитры. Если к тому же учесть, что при увеличении концентрации NO и NO_2 в выхлопных газах до 0,26% вместо 0,1% по норме, мощность установки щелочного поглощения снижается на 21,4% и соответственно возрастают эксплуатационные расходы, то совершенно очевидна неприемлемость рассматриваемого варианта и с экономической точки зрения.

Повышение концентрации орошающих башню растворов при одноступенчатом поглощении рационально только в том случае, когда башня запроектирована с запасом удельного объема при орошении раствором, содержащим 300 г/л нитрит-нитрата, и может обеспечить более высокую степень очистки газа, чем это необходимо по санитарным условиям.

2-й вариант. Имеются две башни щелочного поглощения, через которые нитрозные газы проходят последовательно. Обе башни орошаются раствором, содержащим 450 г/л нитрит-нитрата кальция. После второй башни концентрация $\text{NO} + \text{NO}_2$ в выхлопных газах не более 0,1%. Этот вариант с санитарной точки зрения возражений не вызывает.

Как показывают ориентировочные расчеты, увеличение расходного коэффициента по электроэнергии при этом варианте составит примерно 80 кВт-ч/т сухой соли. Помимо дополнительного расхода электроэнергии на продвижение газов через вторую башню и подачу циркулирующего раствора на ее орошение

(пропорционально увеличению удельного веса раствора), возрастает и расход электроэнергии на циркуляцию раствора в первой башне.

Экономия пара в процессе упарки растворов составляет 0,7 *m/m* сухой соли.

Так как стоимость дополнительно расходуемой электроэнергии покрывается экономией пара в количестве около 0,35 *m/m* сухой соли, то за счет экономии пара примерно через 3 года окупаются капиталовложения на постройку второй башни.

3-й вариант. Этот вариант отличается от предыдущего только тем, что вторая башня орошается циркулирующими растворами с концентрацией нитрит-нитрата кальция порядка 150—200 *г/л*, а питание первой башни производится более крепким известковым молоком, чем во втором варианте. Нитрит-нитратные растворы из второй башни передаются на доукрепление в первую, которая в этом случае является продукционной. Таким образом, башни работают по принципу противотока газов и орошающей жидкости. По сравнению со вторым вариантом необходимый удельный объем башен уменьшается и, следовательно, понижаются и высоты башен. При этом сокращаются капиталовложения на сооружение башен и снижается расходный коэффициент по электроэнергии. Поэтому капиталовложения, связанные с сооружением второй башни, окупятся в более короткий срок, чем при втором варианте.

Проведенный анализ показывает, что в экономическом отношении наиболее эффективным является третий вариант с двумя последовательно включенными башнями.

Не исключена возможность, что увеличение числа ступеней щелочного поглощения до трех и более может оказаться экономически выгодным. Этот вопрос должен решаться для каждого конкретного случая на основании технико-экономических расчетов.

При рациональном выборе параметров технологического режима, повышение концентрации нитрит-нитрата кальция в растворах, выдаваемых на инверсию из продукционной башни, дает значительный экономический эффект и приводит к снижению себестоимости кальциевой селитры.

2. Удельный объем башен системы щелочного поглощения

Правильный выбор удельного объема башен, обеспечивающий заданную степень поглощения окислов азота, имеет решающее значение при проектировании установки щелочного поглощения.

Пользуясь предложенными нами эмпирическими формулами, произведем расчет удельных объемов башен для пяти вариантов работы системы щелочного поглощения при следующих исходных данных:

1. Степень кислотного поглощения, %	92
2. Степень щелочного поглощения, %	7
3. Степень поглощения общая, %	99

4. Удельный расход газов на тонну производимого в системе продукта (в пересчете на моногидрат HNO_3) $\text{нм}^3/\text{т}$ HNO_3 . . 3800
5. Содержание $\text{NO} + \text{NO}_2$ в нитрозных газах на входе в систему щелочного поглощения, % объемн. 0,8
6. Степень окисленности NO в NO_2 в поступающих нитрозных газах, % 15
7. Содержание O_2 в поступающих нитрозных газах, % объемн. 5
8. Содержание $\text{NO} + \text{NO}_2$ в выхлопных газах, % объемн. 0,1
9. Давление в системе щелочного поглощения, мм рт. ст. 745
10. Температура газов в системе щелочного поглощения, $^\circ\text{C}$ 35
11. Свободный объем 1 м^3 насадки, м^3 0,735

Результаты этих расчетов представлены в табл. 9. Удельный объем для одноступенчатого поглощения без предварительного

Таблица 9

Влияние системы щелочного поглощения на удельный объем башен

№ варианта	Условия работы системы щелочного поглощения	Необходимое значение удельного объема, $\text{м}^3/\text{т}$ HNO_3 в сутки				
		окислительная башня	1-я поглотительная башня	2-я поглотительная башня	Системы щелочного поглощения	
					в целом	заполненной насадкой
1	Одна башня щелочного поглощения, орошаемая раствором нитрит-нитратов с концентрацией 280 г/л	0	11	0	11	11
2	Предварительное окисление NO в NO_2 до 50% в окислительной башне Поглощение в двух башнях, включенных последовательно Линейная скорость газов в свободном сечении 0,1625 м/сек , содержание нитрит-нитратов в растворе, орошающем башню, 280 г/л	5,28	1,40	1,64	8,32	3,04
3	То же, что при втором варианте, за исключением линейной скорости газа, которая увеличена до 0,4 м/сек	5,28	0,62	0,73	6,63	1,35
4	Предварительное окисление NO в NO_2 до 50% в окислительной башне Поглощение в двух башнях, работающих последовательно Линейная скорость газов в свободном сечении каждой из башен 0,1625 м/сек Содержание нитрит-нитрата кальция в растворах, орошающих 1-ю башню 450 г/л 2-ю башню 200 г/л	5,28	2,75	1,40	9,43	4,15
5	То же, что при четвертом варианте, за исключением линейной скорости газа, которая увеличена до 0,4 м/сек	5,28	1,22	0,62	7,12	1,84

окисления газов в окислительной башне (1-й вариант) принят, на основании практических данных, равным $11 \text{ м}^3/\text{т HNO}_3$ в сутки. Остальные значения определены расчетным путем (см. стр. 278). При расчетах содержание окислов азота после первой поглотительной башни принималось равным 0,3%.

Методика расчета удельных объемов
Типовой расчет выполнен для 5-го варианта

1. Удельный объем окислительной башни. Необходимый удельный объем окислительной башни рассчитываем, исходя из условия, что степень окисленности NO в NO_2 должна быть повышена от 15 до 50%.

Примем для расчетов формулу³ (8):

$$\tau = \frac{1}{K(b-a)^2} \cdot \left\{ \frac{b-a}{a} \cdot \frac{\alpha}{1-\alpha} + 2,303 \lg \frac{1-\alpha}{1-\frac{a}{b} \cdot \alpha} \right\} \text{ сек.} \quad (8)$$

где τ —время пребывания нитрозных газов в окислительной башне, сек.;

K —константа скорости реакции окисления NO в NO_2 ;

α —степень поглощения в долях единицы;

a —начальная концентрация окиси азота, % объемн.;

b —начальная концентрация кислорода, % объемн.

По формуле (8) находим, что необходимое время пребывания нитрозных газов в окислительной башне равно $\tau = 104,6$ сек. Секундный расход газов при заданных условиях и производительности системы 1 т HNO_3 в сутки равен:

$$V_{\text{сек.}} = \frac{3800 \cdot 308 \cdot 760}{24 \cdot 273 \cdot 745 \cdot 3600} = 0,0505 \text{ м}^3/\text{сек}$$

Необходимый удельный объем окислительной башни составит:

$$V_0 = 0,0505 \cdot 104,6 = 5,28 \text{ м}^3/\text{т HNO}_3 \text{ в сутки}$$

2. Удельный объем 1-й поглотительной башни. При скорости $0,4 \text{ м/сек}$ время пребывания нитрозных газов в свободном объеме насадки Z составляет (см. рис. 1):

$$Z_1 = 11,1 \cdot \frac{0,325}{0,4} = 9,02 \text{ сек.}$$

Степень поглощения окислов азота за это время определяем по эмпирическому уравнению (1):

$$\alpha = 66,83 - 11,28 \cdot 0,4 = 62,32\%$$

Содержание окислов азота на выходе из первой башни при концентрации нитрит-нитрата кальция в циркулирующем растворе в 280 г/л равно:

$$C = 0,8 \left(1 - \frac{62,32}{100} \right) = 0,301\%$$

При переходе от содержания нитрит-нитратов в орошающем растворе в 280 г/л до 450 г/л степень поглощения понизится и время в 9,02 сек. будет недостаточным, чтобы обеспечить содержание $\text{NO} + \text{NO}_2$ в выходящих газах в 0,3%.

Пользуясь уравнением зависимости степени абсорбции α от содержания нитрит-нитратов в растворе в общем виде: $\alpha = 100 - K \cdot C$, определим значение коэффициента K для нашего случая:

$$62,32 = 100 - K \cdot 280; \quad K = 0,1346$$

Зная значение K , можно найти действительную степень абсорбции за 9,02 сек.

$$\alpha = 100 - 0,1346 \cdot 450 = 39,43\%$$

Содержание окислов азота на выходе из первой башни составит:

$$C'_1 = 0,8 \left(1 - \frac{39,43}{100} \right) = 0,485\%$$

Так как по заданию содержание окислов азота на выходе из первой башни должно составлять 0,3%, то высоту насадки следует увеличить.

Определим содержание окислов азота на выходе из первой башни при увеличении высоты насадки в два раза (время пребывания газов в зоне реакции будет равно 18,04 сек.):

$$C''_1 = 0,485 \left(1 - \frac{39,43}{100} \right) = 0,294\%$$

Уточним время пребывания газов во втором слое насадки, необходимое для уменьшения содержания окислов азота в выходящих газах до 0,3%:

$$Z_2 = 9,02 \cdot \frac{0,485 - 0,300}{0,485 - 0,294} = 8,74 \text{ сек.}$$

Общее время пребывания газов в зоне реакции, необходимое для понижения концентрации окислов азота в первой башне от 0,8% до 0,3%, равно:

$$Z = 9,02 + 8,74 = 17,74 \text{ сек.}$$

Необходимый удельный объем, заполненный насадкой, для первой башни составит (в случае применения керамических колец размером $100 \times 100 \times 10$ мм и при укладке их правильными рядами):

$$V'_{\text{абс.}} = 0,0505 \cdot \frac{17,74}{0,735} = 1,22 \text{ м}^3/\text{т HNO}_3 \text{ в сутки}$$

где 0,0505—секундный расход газов, V сек.;
0,735—свободный объем 1 м³ насадки.

Удельный объем первой башни при орошении ее раствором с содержанием нитрит-нитрата кальция в 280 г/л составил бы:

$$1,22 \cdot \frac{9,02}{17,74} = 0,62 \text{ м}^3/\text{т HNO}_3 \text{ в сутки}$$

3. Удельный объем 2-й поглотительной башни. Для расчета необходимого времени пребывания газов в свободном объеме насадки воспользуемся эмпирическим уравнением (7):

$$\alpha = 100 - 0,1362 \cdot C$$

При содержании в орошающем растворе 200 г/л нитрит-нитрата кальция, при линейной скорости газа 0,1625 м/сек и времени пребывания газов в свободном объеме насадки в 22,2 сек. степень абсорбции равна:

$$\alpha = 100 - 0,1362 \cdot 200 = 72,76\%$$

Содержание окислов азота на выходе из второй башни составит:

$$C_2' = 0,3 \left(1 - \frac{72,76}{100} \right) = 0,082\%$$

Уточним время пребывания газов в зоне реакции, необходимое для достижения содержания окислов азота в выхлопных газах в 0,1%:

$$Z_2 = 22,2 \cdot \frac{0,3 - 0,10}{0,3 - 0,082} = 20,18 \text{ сек.}$$

Исходя из зависимости коэффициента скорости поглощения K от линейной скорости (см. уравнение 5), определим необходимое время пребывания газов в свободном объеме насадки при скорости, равной 0,4 м/сек:

$$Z = 20,18 \left(\frac{0,1625}{0,4} \right)^{0,9} = 8,97 \text{ сек.}$$

Необходимый удельный объем, заполненный насадкой, для второй башни составит:

$$V'_{\text{абс.}} = 0,0505 \cdot \frac{8,97}{0,735} = 0,62 \text{ м}^3/\text{т HNO}_3 \text{ в сутки}$$

4. Удельный объем обеих поглотительных башен. Удельный объем обеих поглотительных башен, заполненный насадкой, равен:

$$V_{\text{абс.}} = V'_{\text{абс.}} + V''_{\text{абс.}} = 1,22 + 0,62 = 1,84 \text{ м}^3/\text{т HNO}_3 \text{ в сутки}$$

5. Общий удельный объем системы щелочного поглощения

$$V = V_0 + V_{\text{абс.}} = 5,28 + 1,84 = 7,12 \text{ м}^3/\text{т HNO}_3 \text{ в сутки}$$

Анализируя данные табл. 9, можно сделать ряд выводов. По первому варианту общий удельный объем системы в 1,16—1,67 раза больше, чем при других вариантах, а расход керамических колец возрастает в 2,65—8 раз.

Следовательно, ввод в систему щелочного поглощения неокисленного газа нерационален.

Наиболее экономичной схемой является пятая, хотя и в данном случае удельный объем насадки больше, чем при третьем варианте, на $0,5 \text{ м}^3/\text{т}$ HNO_3 в сутки. Следует, однако, иметь в виду, что эта разность удельных объемов может быть уменьшена более рациональным распределением производительности между первой и второй поглотительными башнями (башни должны быть одинаковой высоты).

Во всех вариантах, предусматривающих установку окислительной башни и повышение степени окисленности NO в NO_2 от 15 до 50%, удельный окислительный объем равен $5,28 \text{ м}^3/\text{т}$ HNO_3 в сутки, что составляет от 56 до 80% общего объема системы щелочного поглощения.

Как показано выше, при степени окисленности ниже 50% степень поглощения окислов азота понижается.

Рациональным способом сокращения удельного окислительного объема, при одновременной интенсификации работы поглотительных башен*, является повышение концентрации окислов азота на входе в систему щелочного поглощения, т. е. понижение степени кислотного поглощения.

Для рассмотренных выше вариантов при понижении степени кислотного поглощения от 92 до 90% (см. уравнение 8) удельный окислительный объем сокращается на 20%. Это соответствует уменьшению его на $1,06 \text{ м}^3/\text{т}$ HNO_3 в сутки (от $5,28 \text{ м}^3/\text{т}$ HNO_3 в сутки до $4,22 \text{ м}^3/\text{т}$ HNO_3 в сутки).

Выводы

1. Получены исходные данные для проектирования промышленных установок для поглощения известковым молоком окислов азота из хвостовых нитрозных газов.

2. Степень окисленности NO в NO_2 в нитрозных газах, поступающих в первую поглотительную башню, должна быть не меньше 50%. Процесс щелочного поглощения необходимо производить в три стадии; установка должна состоять из окислительной башни и двух включенных последовательно поглотительных башен.

3. Как показали расчеты, орошение поглотительных башен циркулирующими растворами различной концентрации является наиболее экономичным вариантом, причем первая по ходу газа башня является продукционной.

4. Линейная скорость газа, поступающего в башни щелочного поглощения, должна быть порядка $0,4\text{—}0,7 \text{ м/сек}$.

5. Оптимальное содержание CaO в циркулирующих растворах лежит в пределах $5\text{—}8 \text{ г/л}$.

6. При достаточно больших удельных объемах окислительной и поглотительных башен метод поглощения окислов азота извест-

*. Вследствие повышения нагрузки абсолютное значение объема поглотительных башен несколько возрастает, однако производительность башен увеличивается в большей степени, чем их объем.

ковым молоком дает возможность довести содержание $\text{NO} + \text{NO}_2$ в выхлопных газах азотнокислотных установок до санитарной нормы (0,1% объемн.).

Литература

1. В. Е. Горфункель, Я. И. Кильман, Труды ГИАП, вып. III, Госхимиздат, 1954.
 2. В. И. Атрощенко, Кинетика поглощения окислов азота растворами щелочей, ЖПХ, 12, 174 (1939).
 3. В. И. Атрощенко, С. И. Каргин, Технология азотной кислоты, Госхимиздат, 1949.
 4. Partington, Parker, J. Soc. Chem., Ind., 6, 75 (1919).
 5. W. Neppel, Chim. et Ind., 29, 786, 1042 (1933).
 6. Краткий справочник химика, Госхимиздат, 1948, стр. 183.
-

А. Л. ШНЕЕРСОН, кандидаты техн. наук, В. А. КЛЕВКЕ, М. А. МИНИОВИЧ

О СЛЕЖИВАЕМОСТИ АММИАЧНОЙ СЕЛИТРЫ

Сообщение первое

МОДИФИКАЦИОННЫЙ ПЕРЕХОД АММИАЧНОЙ СЕЛИТРЫ ПРИ 32,27° И ЕЕ СЛЕЖИВАЕМОСТЬ

В настоящее время практически решен вопрос получения не слеживающейся аммиачной селитры путем применения различных неорганических добавок.

Однако до сих пор неясен не только механизм воздействия добавок на слеживаемость аммиачной селитры, но и механизм слеживаемости этой соли при некоторых условиях ее возникновения.

Слеживаемость промышленного продукта, содержащего влагу и находящегося под небольшим давлением, вызывается различными процессами.

Селитра слеживается при охлаждении в мешках, куда она загружается с температурой 70—80°, а также при длительном хранении, когда переменная влажность воздуха способствует ее увлажнению и последующей сушке, или при нагревании ее выше 32° с последующим охлаждением.

В литературе имеется мало исследований по систематическому изучению влияния различных факторов на слеживаемость аммиачной селитры, возникающую при ее охлаждении в мешках и при ее нагревании с последующим охлаждением. Имеется также мало сведений о влиянии добавок на физико-химические и кристалло-оптические свойства аммиачной селитры.

Данное сообщение посвящено исследованию влияния модификационного перехода аммиачной селитры при температуре 32,27°¹ на ее слеживаемость. Выше этой температуры существует модификация NH_4NO_3 (III), ниже—модификация NH_4NO_3 (IV). Обе модификации ромбической системы, но с разными параметрами решетки, уменьшающимися при превращении III→IV. Переход аммиачной селитры из одной модификации в другую сопровождается изменением объема соли на 3,5% и измельчением ее кристаллов².

Имеющиеся в литературе высказывания, что модификационный переход аммиачной селитры при 32,27° способствует ее слеживаемости, не подкреплены прямыми экспериментальными данными. Поэтому все существующие представления о механизме этого процесса являются ориентировочными.

Лоури и Хеммингс³ предполагают, что слеживаемость аммиачной селитры в этом случае не связана с изменением самого состояния ее кристаллов, а является уже результатом вторичного процесса—измельчения кристаллов. При измельчении кристаллов поверхность частиц аммиачной селитры обогащается маточным раствором. Кристаллизация соли из этого раствора и способствует ее слеживаемости. Авторы, таким образом, уподобляют влияние модификационного перехода селитры при 32,27° на ее слеживаемость действию на этот процесс механического растирания соли с последующей кристаллизацией.

Аналогичные высказывания встречаются в работах А. М. Дубовицкого, Ф. Г. Марголис и Г. В. Глазовой⁴, Уитстона⁵ и Н. П. Курина⁶. Курин, кроме того, предполагает, что и само изменение состояния кристаллов селитры может сопровождаться ее слеживаемостью.

В. А. Клевке и Н. К. Цельмом⁷ установлено, что превращение $\text{NH}_4\text{NO}_3(\text{III}) \rightarrow \text{NH}_4\text{NO}_3(\text{IV})$ не вызывает слеживаемости сухой селитры. Кроме того, ими было показано, что влажная селитра не слеживается при ее нагреве от 20 до 90°.

Эти данные позволили авторам сделать вывод, что гранулированная аммиачная селитра при переходе из одной кристаллической модификации в другую не слеживается.

Однако результаты опытов с сухой селитрой не могут быть перенесены на селитру, содержащую влагу. На основании же данных опытов с нагревом влажной селитры ничего нельзя сказать о влиянии превращения $\text{NH}_4\text{NO}_3(\text{IV}) \rightarrow \text{NH}_4\text{NO}_3(\text{III})$ на ее слеживаемость, так как нагрев аммиачной селитры производился в слишком большом интервале температур.

1. Превращение $\text{NH}_4\text{NO}_3(\text{III}) \rightarrow \text{NH}_4\text{NO}_3(\text{IV})$ и слеживаемость аммиачной селитры

В этом исследовании способ обработки аммиачной селитры, вызывающий ее слеживаемость, заключался в быстром охлаждении небольших количеств предварительно нагретой влажной аммиачной селитры под давлением в эксикаторе с определенной относительной влажностью.

Изучалось влияние на слеживаемость аммиачной селитры температуры ее нагрева и охлаждения, давления, влаги, содержащейся в соли, и некоторых растворимых и нерастворимых неорганических добавок.

Приготовление и обработка образцов аммиачной селитры

Образцы с различным содержанием влаги получались путем кристаллизации плава селитры при разных температурах. Добавки в необходимых количествах вносили непосредственно в плав

селитры. После кристаллизации и охлаждения селитры ее измельчали в ступке и просеивали через сита. Фракцию соли с размером частиц 0,7—2 мм отбирали для проведения опытов. Влажность образцов определяли иод-пиридиновым методом⁸.

Нагревание и охлаждение образцов производили при постоянной температуре в двух термостатах.

Пресс-форма, в которой аммиачную селитру подвергали обработке, была изготовлена из алюминия и состояла из конического кольца с внешней нарезкой и навинчивающимся доньшком. Высота кольца 15 мм, верхний диаметр 37 и нижний 40 мм.

Испытуемый образец селитры весом 12 г нагревали 60 мин. в термостате в алюминиевом стаканчике с навинчивающейся крышкой. В том же термостате нагревали и пресс-форму. По окончании нагрева образца последний быстро пересыпали в термостате же в пресс-форму, покрывали текстолитовой пластинкой толщиной 2 мм и диаметром 36,5 мм. На пластинку устанавливали груз. Температура пластинки и груза соответствовала температуре охлаждения образца. Через минуту после установления груза последний вместе с пресс-формой и образцом переносили в эксикатор, находящийся в другом термостате. По окончании охлаждения, которое продолжалось 90 мин., пресс-форму с образцом извлекали из эксикатора, отвинчивали доньшко, образец выталкивали из кольца и определяли его слеживаемость.

Способ определения слеживаемости образцов аммиачной селитры

Степень слеживаемости образцов определяли измельчением их вибрацией в цилиндре с ситчатым дном, приводимым в движение электромагнитным вибратором, к которому прикреплен цилиндр. Количество мелочи, полученной при вибрации образца в течение 5 сек., выраженное в процентах, и характеризовало степень слеживаемости аммиачной селитры.

Данные опытов по влиянию температуры нагрева и охлаждения аммиачной селитры на ее слеживаемость приведены в табл. 1 и 2*. В опытах применялось давление, равное 0,12 кг/см².

Как следует из данных табл. 1, изменение температуры нагрева аммиачной селитры в интервале от 75 до 33°, не оказывает существенного влияния на величину слеживаемости. Соответственно охлаждение образцов аммиачной селитры в интервале температур, в которых отсутствовал модификационный переход не вызывало сцепления частиц (образец не слежался). Так, согласно данным табл. 1 и 2, аммиачная селитра не потеряла своей сыпучести при ее охлаждении от 32 до 20° и от 75 до 33°. С другой стороны, снижение температуры охлаждения аммиачной селитры в послед-

* Во всех таблицах представленные значения процента мелочи являются средними трех опытов.

Таблица 1

Влияние температуры нагрева чистой аммиачной селитры на ее слеживаемость

Температура охлаждения образцов 29—30°

Влажность, %	% мелочи после вибрации образца 5 сек. при темпе- ратуре его нагрева, °С			
	75	40	36	32*
1,72	14	15	18	Образец не сле- жался
1,35	10	9	—	
1,30	10	10	21	
1,30	13	8	—	
1,00	15	17	23	

* Конечная температура в этих опытах составляла 20°.

Таблица 2

Влияние температуры охлаждения аммиачной селитры на ее слеживаемость

(Начальная температура соли 75°)

Влажность, %	% мелочи при вибрации об- разца 5 сек. при темпе- ратуре его охлаждения, °С			
	33	30	26	20
1,72	Образец не сле- жался	14	12	13
1,35		10	—	65
1,10		16	14	70
1,10		12	9	10
1,00		24	25	60
1,00		16	18	23

нем случае на 2,7° ниже точки превращения $\text{NH}_4\text{NO}_3(\text{III}) \rightarrow \text{NH}_4\text{NO}_3(\text{IV})$ позволило получить плотную, хорошо слежавшуюся массу соли. При этом образцы с различным содержанием влаги давали после вибрации 24—10% мелочи. Относительно хорошая воспроизводимость опытов у образцов с одинаковой влажностью получалась, когда образцы охлаждали до температуры не ниже 26°. В противном случае процент мелочи колебался от 10 до 70. Однако следует отметить, что небольшое количество образцов и при температуре охлаждения 26° давало повышенный процент мелочи.

Из данных двух серий опытов следует, что при применяемой нами обработке влажных образцов аммиачной селитры* слеживаемость последней вызывается исключительно превращением $\text{NH}_4\text{NO}_3(\text{III}) \rightarrow \text{NH}_4\text{NO}_3(\text{IV})$, причем изменение параметров решетки кристаллов соли сопровождается ее слеживаемостью.

Из литературных данных⁹ известно, что присутствие азотно-кислого калия в аммиачной селитре заметно снижает точку превращения $\text{NH}_4\text{NO}_3(\text{III}) \rightarrow \text{NH}_4\text{NO}_3(\text{IV})$.

Были приготовлены три образца аммиачной селитры, в которых содержание KNO_3 составляло 2,0; 2,5 и 5,0%. С этими образцами проведены опыты по выяснению влияния температуры охлаждения на слеживаемость селитры. Как следует из табл. 3, образцы с 2,0 и 2,5% KNO_3 слежались только тогда, когда охлаж-

* Применяемый нами метод обработки аммиачной селитры отличен от «естественной» обработки промышленного продукта, когда имеет место медленное охлаждение больших масс соли. Поэтому, естественно, наша обработка селитры не выявляет всех факторов, обуславливающих слеживаемость продукта, и в частности, не фиксирует слеживаемость селитры, связанную с ее кристаллизацией из маточного раствора.

дение их проводили при температурах 20 и 18°, а образец с 5,0% KNO_3 не слежался и при температуре охлаждения, равной 18°.

Таблица 3

Влияние добавки KNO_3 на слеживаемость аммиачной селитры

(Начальная температура нагрева соли 75°)

Содержание добавки KNO_3 , %	Влажность, %	% мелочи после вибрации образца при температуре его охлаждения, °С					Положение точки превращения III → IV (по термическому анализу), °С
		33	26	24	20	18	
2,0	1,2	Образец не слежался	—	—	21	—	22,5
2,5	1,5	Образец не слежался				45	20,6
5,0	1,45	Образец не слежался при всех указанных температурах					Превращение не наблюдалось на участке 32—10°

Проведенный нами термический анализ этих образцов показал, что превращение аммиачной селитры при добавке 2,0 и 2,5% KNO_3 протекало при температуре 22,5 и 20,6°, а в присутствии 5% KNO_3 не наблюдалось и при более низкой температуре.

Таким образом, опыты с добавкой KNO_3 подтвердили, что аммиачная селитра слеживается во время ее перехода из модификации III в модификацию IV.

Слеживаемости аммиачной селитры, связанной с ее модификационным переходом, способствуют давление и влага.

Аммиачная селитра, не находящаяся под давлением, при переходе через 32,27° теряет свою сыпучесть только в незначительной степени. Однако уже небольшое давление, равное 0,02 кг/см^2 , способствует возникновению значительного сцепления частиц аммиачной селитры в момент перехода, которое растет с дальнейшим повышением давления (рис. 1).

Повышение содержания влаги в селитре от 0,45 до 0,9% сопровождается резким увеличением ее слеживаемости, процент мелочи после вибрации уменьшился от 70 до 15. Дальнейшее повышение влажности аммиачной селитры до 1,8% уже только незначительно увеличивает ее слеживаемость (рис. 2).

Сопоставление данных по влиянию влажности аммиачной селитры на ее слеживаемость с данными, по которым образцы с одинаковой влажностью слеживаются с различной интенсивностью, позволяет предположить, что для протекания процесса слеживаемости, связанной с модификационным переходом, имеет значение не вся влага, находящаяся в аммиачной

селитре, а только содержащаяся на поверхности ее частиц во время превращения модификации III→IV. Содержание этой влаги, при наших нестабильных условиях получения образцов аммиачной

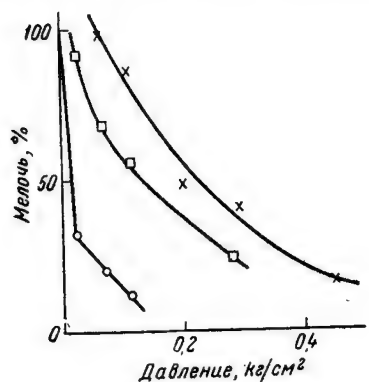


Рис. 1. Влияние давления на слеживаемость аммиачной селитры (III→IV).

Температура нагрева—75°, охлаждения—28°. 1—без добавок, 1,2% H₂O; 2—2% Ca(NO₃)₂, 1,3% H₂O; 3—1,1% Mg(NO₃)₂, 1,25% H₂O.

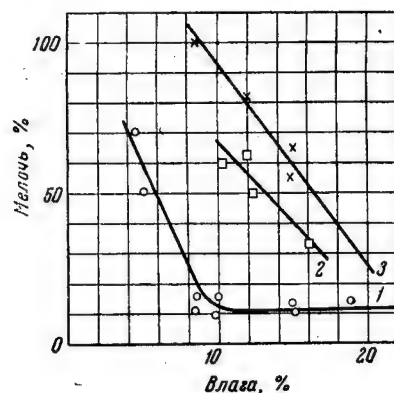


Рис. 2. Влияние влажности аммиачности селитры на ее слеживаемость (III→IV).

Давление 0,12 кг/см², температура нагрева—75°, охлаждения 28°. 1—без добавок; 2—2% Ca(NO₃)₂; 3—1,1% Mg(NO₃)₂.

селитры, может быть различным у образцов с одинаковой влажностью. Это различие может привести к большим колебаниям в степени слеживаемости указанных образцов аммиачной селитры. Особенно велики эти колебания при температуре охлаждения образцов, равной 20° (см. табл. 2), при которой превращение

III→IV, согласно полученным нами данным, протекает с очень большой скоростью.

Влияние добавок нитратов магния и кальция на слеживаемость аммиачной селитры, в зависимости от влажности, содержания добавок и применяемого давления, показано на рис. 1, 2 и 3.

Эффективность воздействия добавок Ca(NO₃)₂ и Mg(NO₃)₂ на уменьшение слеживаемости аммиачной селитры (рис. 1 и 2) понижается с повышением применяемого давления и влажности образцов.

При содержании в селитре 1,0—1,2% влаги и добавки

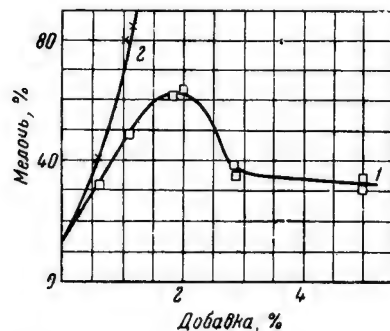


Рис. 3. Влияние содержания добавок нитратов кальция и магния в аммиачной селитре на ее слеживаемость (III→IV).

Влажность селитры 1—1,2%, давление 0,12 кг/см², температура нагрева—75°, охлаждения—28°. 1—добавка Ca(NO₃)₂; 2—добавка Mg(NO₃)₂.

1% $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ слеживаемость соли резко понижается, а при содержании 1,5% $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ практически полностью устраняется. Добавка $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ наиболее эффективна при содержании ее в соли в количестве 2% (рис. 3).

Испытано также действие добавки $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ и смешанной добавки $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + \text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ на слеживаемость аммиачной селитры. Приведенные в табл. 4 данные показывают, что смесь указанных добавок лучше устраняет слеживаемость, чем каждая из этих добавок, взятая в отдельности.

Таблица 4

Влияние добавок $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ и $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ на слеживаемость аммиачной селитры

Добавка		Влажность образцов, %	% мелочи при вибрации
Наименование	содержание, %		
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	1	1,30	45
$\text{Ca}(\text{PO}_4)_2$	2	1,34	50
$\text{Ca}_3(\text{NO}_3)_2$ } смесь	1	1,31	70
$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ }	2		

2. Превращение NH_4NO_2 (IV) \rightleftharpoons NH_4NO_3 (III) и слеживаемость аммиачной селитры

В этом исследовании слеживаемость образцов аммиачной селитры вызывали или только их нагреванием от 28 до 36°, или нагреванием до 36° с последующим охлаждением до 28°.

Исследовалось влияние влажности соли и некоторых добавок на слеживаемость аммиачной селитры.

С п о с о б о б р а б о т к и

Основную часть образцов подвергали обработке в формах из алюминия, состоящих из конического кольца с навинчивающимися крышкой и доньшком. Высота конуса равнялась 30 мм, верхний и нижний диаметры конуса соответственно составляли 40 и 38 мм.

Испытуемый образец аммиачной селитры в количестве 27 г насыпали в форму и уплотняли вибрацией с помощью электромагнитного вибратора.

Нагрев и охлаждение образцов производили в термостатах, температуру которых поддерживали соответственно равной 36 и 28°. У формы с охлажденным образцом отвинчивали крышку и доньшко, образец выталкивали из конуса и определяли его слеживаемость. В опытах, в которых изучалось влияние одного

Таблица 5

Влияние превращения модификации NH_4NO_3 (IV) в модификацию NH_4NO_3 (III) на слеживаемость аммиачной селитры

Добавка		Влажность, %	% мелочи после вибрации образца в результате	
наименование	содержание, %		нагрева до 36°	нагрева до 36° с последующим охлаждением до 28°C
Без добавок	—	1,40	10	5
»	—	1,20	12	6
Без добавок*	—	1,20	10	—
»	—	0,32	10	—
»	—	0,18	22	—
Без добавок*	—	0,18	20	—
$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$	1,0	1,55	15	8
$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$	1,1	1,20	24	11
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	2,0	1,32	27	19
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	1,0	1,40	14	—
$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ }	2,0	1,40	10	—
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ }	1,0			
$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	2,0			

* Опыты проводились под давлением.

нагрева аммиачной селитры на ее слеживаемость, нагретый образец в термостате же освобождали из формы и подвергали вибрации в нагретом цилиндре. Необходимые взвешивания для расчета процента мелочи производили уже после вибрации.

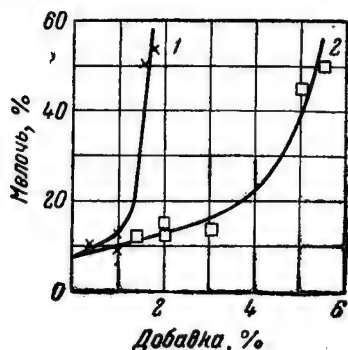


Рис. 4. Влияние содержания добавок нитратов кальция и магния в аммиачной селитре на ее слеживаемость (IV→III).

Влажность селитры 1—1,2%. 1—добавка $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$; 2—добавка $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$.

В некоторых опытах* аммиачную селитру нагревали под давлением 0,12 кг/см².

Полученные данные опытов с образцами селитры без добавок и с добавками представлены в табл. 5 и на рис. 4.

Как следует из этих данных, слеживаемость аммиачной селитры, связанная с ее нагреванием от 28 до 36° и с последующим охлаждением до 28°, вызывается в основном нагревом образца.

Слеживаемость аммиачной селитры, обусловленная одним только нагревом в указанном интервале температур, может быть объяснена исключительно ее возникновением в момент превраще-

* Селитру затаривали в бумажные мешочки.

ния модификации IV в модификацию III. Слеживаемость же аммиачной селитры, обусловленная последующим ее охлаждением, связана, естественно, с превращением модификаций III→IV.

Изменение влажности селитры от 0,18 до 1,4% не оказывает существенного влияния на слеживаемость селитры, возникающую в момент перехода $\text{NH}_4\text{NO}_3(\text{IV}) \rightarrow \text{NH}_4\text{NO}_3(\text{III})$.

Добавки азотнокислых солей кальция и магния, как следует из кривых рис. 4 (для варианта обработки нагрев—охлаждение), предотвращают слеживаемость селитры, когда процент добавки составляет приблизительно 1,5 для $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ и 5,0% для $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$. Добавка трикальцийфосфата в количестве 2% не предохраняет селитру от слеживаемости (табл. 5).

Выводы

1. Установлено, что аммиачная селитра слеживается в момент модификационного перехода $\text{NH}_4\text{NO}_3(\text{III}) \rightleftharpoons \text{NH}_4\text{NO}_3(\text{IV})$ при 32,27°.

2. Показано, что заметная слеживаемость аммиачной селитры, обусловленная превращением $\text{NH}_4\text{NO}_3(\text{III}) \rightarrow \text{NH}_4\text{NO}_3(\text{IV})$, возникает под давлением и в присутствии влаги в соли и резко увеличивается с повышением влажности селитры от 0,5 до 0,9%.

3. Исследовано влияние неорганических растворимых и нерастворимых добавок на слеживаемость аммиачной селитры, обусловленной превращением $\text{NH}_4\text{NO}_3(\text{III}) \rightarrow \text{NH}_4\text{NO}_3(\text{IV})$. Установлено, что при давлении 0,12 кг/см² и влажности соли 1—12% добавки нитратов магния (1%) и кальция (2%) делают селитру малослеживающейся. Но и в присутствии этих добавок повышение применяемого давления и влажности соли вызывает увеличение ее слеживаемости.

4. Показано, что на слеживаемость аммиачной селитры, возникающую в момент перехода $\text{NH}_4\text{NO}_3(\text{IV}) \rightarrow \text{NH}_4\text{NO}_3(\text{III})$, влажность селитры (0,18—0,4%) не оказывает существенного влияния.

Литература

1. E. Cohen, H. L. Bredèe, Z. phys. Chem., **117**, 143 (1925).
2. R. Tiemeyer, Z. Kristallogr., **97**, 386 (1937).
3. M. Logu, F. Hemmings, J. Soc. Chem. Ind., **48**, 101T (1929).
4. А. М. Дубовицкий, Ф. Г. Марголис, Т. В. Глазова, Хим. пром. № 2, 93 (1954).
5. S. Whetston, Ind. Eng. Chem., **44**, 2663 (1952).
6. Н. П. Курин, Хим. пром. № 5, 129, и № 7, 193 (1953).
7. В. А. Клевке, Н. К. Цельм, Хим. пром. № 5, 139 (1947).
8. R. Dalbert, S. Travchat, Chim. et ind., **61**, 457 (1949).
9. A. N. Campbell, A. J. Campbell, Canad. J. Res., **24**, 93 (1946).

Кандидат техн. наук Я. И. КИЛЬМАН

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ ИЗВЕСТКОВО-АММИАЧНОЙ СЕЛИТРЫ

Сообщение первое

Введение

Многолетний опыт использования в сельском хозяйстве аммиачной селитры в чистом виде показал, что по влиянию на урожайность это удобрение превосходит другие.

Установлено также, что вследствие своей физиологической и биологической кислотности аммиачная селитра оказывает подкисляющее действие на почву.

На черноземах, карбонатных сероземах и других почвах, обладающих высокой нейтрализующей способностью, подкисляющее действие аммиачной селитры нескоро обнаруживается.

На кислых же почвах (подзолистых, особенно на легких песчаных и супесчаных почвах) длительное и систематическое применение аммиачной селитры ухудшает свойства почвы, а эффективность использования азота сильно понижается. Поэтому на кислых почвах необходимо применять нейтрализованные или щелочные формы азотных удобрений.

Наиболее распространенной нейтрализованной формой азотных удобрений является известково-аммиачная селитра, представляющая собой сплав аммиачной селитры с известняком, мелом, карбонатным шлаком и др. Это удобрение обладает лучшими физическими свойствами, чем чистая аммиачная селитра.

Несмотря на то что вопросами получения известково-аммиачной селитры занимаются давно, отдельные вопросы ее производства нуждались в экспериментальной проверке.

Необходимо было уточнить вопрос о величине потерь аммиачного азота при сплавлении и оптимальные условия процесса, выяснить некоторые физико-химические свойства этого вида удобрения и др., так как имеющиеся в литературе данные в ряде случаев противоречивы и вызвали сомнения.

Представляло также практический интерес выяснить условия сплавления аммиачной селитры с доломитом, который имеется в больших количествах в районах расположения азотных заводов.

С этой целью в лаборатории Государственного института азотной промышленности были проведены исследования, связанные с разработкой процесса получения известково-аммиачной селитры.

Краткий обзор литературы

Вопросам получения известково-аммиачной селитры, ее физико-химическим и агрохимическим свойствам, посвящено сравнительно небольшое количество работ.

А. П. Баранов¹ проводил наблюдения за потерями аммиака при хранении известково-аммиачной селитры в атмосфере с различной относительной влажностью воздуха. При хранении известково-аммиачной селитры в сравнительно сухом воздухе (когда продукт не поглощает влаги) потери аммиака ничтожны; во влажном же воздухе потери в 3—4 раза больше, чем в сухом воздухе.

Опыты по сплавлению аммиачной селитры с известняком показали, что величина потерь аммиака составляет около 0,4% аммиачного азота. При сплавлении аммиачной селитры с гипсом заметного выделения аммиака не наблюдалось. На основании наблюдения, известково-аммиачная селитра поглощает влагу из воздуха быстрее, чем аммиачная селитра. При поглощении влаги из воздуха до 7—8% (от веса соли) известково-аммиачная селитра теряет сыпучесть, а при 10%-ной влажности расплывается.

По данным Неринга², при хранении известково-аммиачной селитры в сухом воздухе содержание аммиачного азота не изменилось, а во влажном воздухе потери достигали 1,47% от общего содержания азота в удобрении. При этом известково-аммиачная селитра обладает значительной гигроскопичностью и при 10%-ной влажности не сыпуча.

Г. И. Горштейн и Е. Е. Хотинская³ исследовали условия процесса сплавления аммиачной селитры с карбонатным шламом, полученным при конверсии гипса углекислым аммонием (состав шлама: CaCO_3 —80%, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ —18,5%, влага—0,45%, нерастворимый остаток—0,4%), и гипсом Артемовского месторождения (дегидрат). При условиях сплавления (соотношение NH_4NO_3 к CaCO_3 равно 80 : 20 и 67 : 33, концентрация плава 90—95%, температура сплавления $\sim 110^\circ$) можно получить жидкие, хорошо льющиеся сплавы, застывающие при охлаждении в твердую массу. При использовании карбонатного шлама, содержащего меньшее количество примеси гипса (9,74% CaSO_4), получают более густые сплавы. Эту особенность сплавов авторы объясняют разжижающим действием гипса.

Потери аммиачного азота при условиях сплавления (соотношение NH_4NO_3 к CaCO_3 равно 67 : 33, концентрация плава 95% и температура 123—127°) составляют 1,25—1,31%, а при повышении температуры сплавления до 152—156° потери достигают 4,8—6,15% от общего содержания азота в сплаве. При увеличении времени сплавления от 5—15 мин. до 2 час. потери аммиачного азота

не изменяются. По данным А. М. Дубовицкого, А. Г. Филинова и С. В. Садовского⁴, потери аммиачного азота в процессе сплавления составляют 0,08—0,16% азота от общего содержания его в смеси. При хранении смеси или сплава аммиачной селитры с известняком в обычных складских условиях потери аммиака ничтожны.

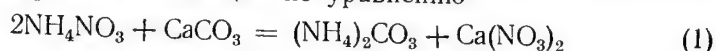
Авторы считают, что применение в сельском хозяйстве сплавов, особенно в гранулированном виде, более эффективно, чем смесей.

Кроме перечисленных выше работ, опубликован также ряд патентов и других материалов.

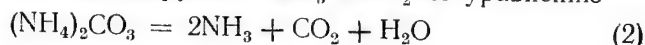
О размерах потерь аммиачного азота в процессе сплавления

Основной стадией процесса получения известково-аммиачной селитры является сплавление аммиачной селитры с карбонатом кальция.

При сплавлении в результате взаимодействия части аммиачной селитры с карбонатом кальция по уравнению



образуются нитрат кальция, содержание которого в сплаве известково-аммиачной селитры соответствует эквивалентному количеству выделившегося карбоната аммония. Последний при температуре сплавления диссоциирует на NH_3 и CO_2 по уравнению



что и приводит к потерям аммиака.

Продукты разложения—углекислый газ и аммиак—вызывают значительное вспенивание. Величина потерь аммиачного азота в процессе сплавления зависит от ряда факторов.

Выяснение влияния этих факторов на размер потерь аммиачного азота и представляло значительный практический интерес.

Влияние степени измельчения

В наших исследованиях применялось следующее сырье:

1) Известняк Обидимского завода:

Состав	%
CaCO_3	96,5
MgO	0,8
$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$	1,0
SiO_2	0,8
S	0,15
P	0,01
Влажность известнякового камня	2

Степень измельчения пудры 0,12—0,06 мм (проходит через сито с числом 2500—10 000 отверстий на 1 см²).

2) Мел Логовской—сепарированный, Щебекинского мелкомбината (Курская область):

Состав	%
$\text{CaCO}_3 + \text{MgCO}_3$	95,8
R_2O_3	0,5
Нерастворимых в соляной кислоте веществ	1,1
SiO_2	0,01

Степень измельчения—остаток на сите № 100 (1600 отверстий на 1 см^2)—0,5%.

Ситовой анализ по фракции:

Размер частиц, мм	до 0,12	до 0,075	до 0,06	менее 0,06
Количество, %	63,8	28,9	5,1	2,2

3) Карбонатный шлам водоочистки Березниковской ТЭЦ, промытый и высушенный:

Состав	%
CaCO_3	91,5
MgCO_3	4,18
SiO_2	2,96
SO_2	0,62
R_2O_3	0,7
P_2O_5	0,04
Свободная щелочность составляла 0,25—1,12% CaO .	

Ситовой анализ

Размер частиц, мм	0,12	0,075	0,06
Количество, %	81,0	10,6	8,4

Для установления влияния степени измельчения пудры известняка на величину потерь аммиачного азота были поставлены лабораторные опыты (такие данные в литературе отсутствуют).

Наличие таких данных позволит наиболее правильно подойти к выбору рациональной схемы размольной установки.

Эти опыты проведены при следующих условиях: концентрация плава 94%, соотношение NH_4NO_3 к $\text{CaCO}_3 = 60 : 40$, продолжительность сплавления 10 мин., температура сплавления $125\text{—}145^\circ$ и степень измельчения пудры известняка 0,12; 0,075 и 0,06 мм.

Полученные данные представлены на рис. 1.

Из приведенных данных видно, что потери аммиачного азота (по отношению к общему содержанию его в смеси) возрастают с

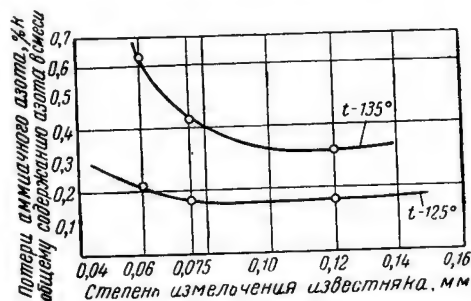


Рис. 1. Влияние степени измельчения известняка на потери аммиачного азота в процессе сплавления.

увеличением степени измельчения пудры известняка. Это можно объяснить тем, что при повышении степени измельчения карбоната кальция увеличивается поверхность соприкосновения исходных веществ. Последняя обуславливает большую вероятность протекания обменной реакции между аммиачной селитрой и карбонатом кальция, что и приводит к увеличению потерь аммиака в процессе сплавления.

Влияние концентрации плава

Для проверки влияния концентрации плава на потери аммиачного азота в процессе сплавления были поставлены опыты при одинаковых условиях сплавления (температура 125°, соотношение исходных веществ 60 : 40, продолжительность сплавления 10 мин. и различной концентрации плава аммиачной селитры—85, 90, 92 и 94%).

Результаты этих опытов представлены в табл. 1.

Таблица 1

Влияние концентрации NH_4NO_3 на величину потери аммиачного азота

№ серии сплавов	Потери аммиачного азота в % к общему его содержанию в смеси				Условия сплавления
	Концентрация плава NH_4NO_3 , %				
	85	90	92	94	
I	0,37	0,25	—	0,17	Температура сплавления 125°, соотношение NH_4NO_3 к $\text{CaCO}_3 = 60 : 40$, длитель- ность сплавления 10 мин., степень измельчения из- вестняка 0,075 мм
II	—	0,41	0,35	0,22	То же, степень измельчения известняка 0,06 мм
III	—	—	0,49	0,17	То же, степень измельчения мела 0,12 мм

Как видно из данных табл. 1, с повышением концентрации плава аммиачной селитры наблюдается тенденция к понижению потерь аммиачного азота. Из этих данных вытекает практический вывод, что для получения продукта с минимальной влажностью можно применять плавы аммиачной селитры более высокой концентрации, не опасаясь при этом возрастания потерь аммиачного азота в процессе сплавления.

Влияние продолжительности сплавления

Во всех наших опытах продолжительность сплавления составляла 10 мин., в течение которых при энергичном смешивании получалась вполне однородная масса.

Таблица 2

Влияние продолжительности сплавления на величину потерь аммиачного азота

Продолжительность перемешивания, минуты	Потери аммиачного азота в % к общему его содержанию в смеси при соотношении NH_4NO_3 к CaCO_3			Условия проведения опыта
	50 : 50	60 : 40	80 : 20	
10	0,46	0,32	0,21	Концентрация плава 94%, температура сплавления 135°, тонина помола известняка 0,12 мм
30	1,39	0,83	0,55	
60	2,01	1,47	1,15	

По данным Г. Н. Горштейна и Е. Е. Хатинской³, время сплавления аммиачной селитры с карбонатом кальция не влияет на величину потерь аммиачного азота в процессе сплавления. Чтобы проверить правильность этого вывода, нами были проведены три серии опытов, в которых время сплавления составляло 10, 30 и 60 мин.

Полученные данные приведены в табл. 2 и на рис. 2.

Из этих данных видно, что с увеличением времени сплавления аммиачной селитры с карбонатом кальция повышаются потери аммиачного азота.

Следовательно, в заводских условиях нужно стремиться к сокращению времени сплавления.

Влияние соотношения исходных веществ

Изучение влияния соотношения аммиачной селитры и карбоната кальция на величину потерь аммиачного азота проводили при оптимальных условиях сплавления (концентрация плава 94%, температура 135°, степень измельчения известняка 0,12 мм, продолжительность сплавления 10 мин.). Результаты этих опытов приведены в табл. 3.

Эти данные показывают, что с увеличением содержания карбоната кальция в сплаве потери аммиачного азота в процессе сплавления почти прямо пропорциональны увеличению содержания карбоната кальция.

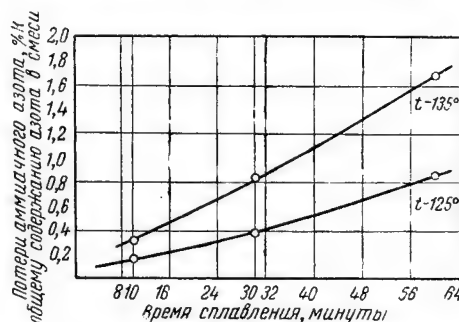


Рис. 2. Влияние времени сплавления на потери аммиачного азота.

Возрастание потерь азота следует отнести за счет увеличения поверхности взаимодействия исходных веществ.

Влияние температуры сплавления

Чтобы установить влияние температуры сплавления на величину потерь аммиачного азота, были проведены опыты в условиях, аналогичных приведенным выше, но при разных температурах сплавления (125, 135 и 145°).

Результаты этих опытов представлены на рис. 3.

Из приведенных данных видно, что температура сплавления оказывает значительное влияние на величину потерь аммиачного азота в процессе сплавления. Если при температуре сплавления 125° и соотношении 60 : 40 потери составляют 0,17%, то при температуре 135° потери увеличиваются в два раза, а при 145° — в пять раз по сравнению с потерями при температуре 125°.

Из этого можно сделать вывод, что влияние температуры на потери аммиачного азота в процессе сплавления является наиболее значительным по сравнению с другими факторами.

Следовательно, при соответствующем понижении температуры сплавления, уменьшении времени

Таблица 3
Влияние соотношения NH_4NO_3 к CaCO_3 на величину потерь аммиачного азота

Соотношение NH_4NO_3 к CaCO_3	Потери аммиачного азота в % к общему его содержанию в смеси
80 : 20	0,21
60 : 40	0,32
50 : 50	0,46

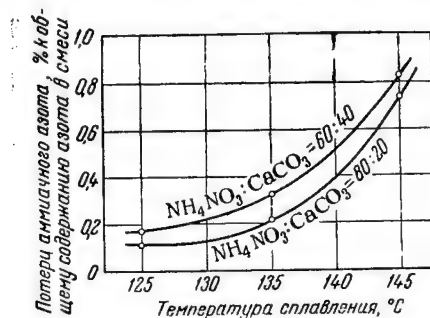


Рис. 3. Влияние температуры сплавления на потери аммиачного азота.

взаимодействия аммиачной селитры с углекислым кальцием в левую сторону (см. уравнения 1, 2), т. е. уменьшают образование нитрата кальция. При этом уменьшаются потери аммиачного азота. Так,

и др. потери аммиачного азота в процессе сплавления аммиачной селитры с карбонатом кальция могут быть снижены. Как показали экспериментальные данные, полученные нами при проведении дополнительных опытов*, снижение потерь при сплавлении может быть достигнуто путем добавления к реагентам небольших количеств нитрата кальция или нитрата магния (1,5—2%). Эти добавки, очевидно, сдвигают реакцию вза-

* В этих опытах принимала участие А. Д. Фридман.

например, при содержании $Mg(NO_3)_2$ в исходной аммиачной селитре $\sim 2\%$ (от веса последней) потери аммиачного азота в % от общего азота в аммиачной селитре составляли 0,04—0,06% (при концентрации плава 94%, температуре сплавления 125° , времени сплавления 10 мин., соотношении NH_4NO_3 к $CaCO_3=63:37$ и влажности последнего 5,5—13,8%).

Влияние качества сырья

Были проведены также опыты по установлению величины потерь аммиачного азота при сплавлении аммиачной селитры с мелом, карбонатным шламом, известняками различной твердости и содержащими различные количества примеси углекислого магния.

Постановка этих опытов была вызвана тем, что по некоторым данным содержание примеси $MgCO_3$ в известняке выше 2% (считая на MgO) приводит к увеличению разложения аммиачной селитры в процессе сплавления.

Для проверки этих данных были проведены опыты по определению потерь аммиачного азота в зависимости от количества примесей $MgCO_3$ в известняке. Эти опыты проводились при концентрации плава 94%, температуре 125° , соотношении NH_4NO_3 к $CaCO_3=60:40$, степени измельчения 0,12 мм и продолжительности сплавления 10 мин. Количество примеси $MgCO_3$ в известняке изменялось от 4 до 30% от веса последнего. Результаты опытов приведены на рис. 4.

Эти данные показывают, что присутствие углекислого магния в известняке практически не влияет на величину потерь аммиачного азота в процессе сплавления.

Следует отметить, что присутствие MgO безусловно приведет к возрастанию потерь аммиака в процессе сплавления, равным образом, как при содержании свободной окиси кальция. Проведенные нами опыты с целью выяснения влияния свободной щелочности на величину потерь аммиачного азота показали, что содержание в известняке свободной щелочности порядка 3%, как и следовало ожидать, значительно увеличивает потери аммиачного азота в процессе сплавления. При этом потери достигли 5,29% (от общего содержания азота).

Попутно были проведены опыты по выяснению условий сплавления и величины потерь аммиачного азота при сплавлении

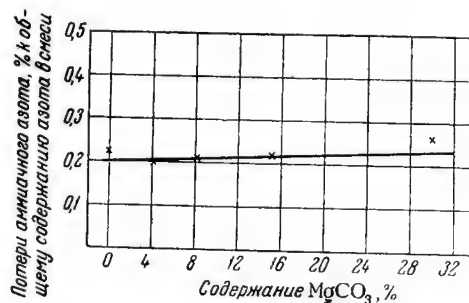


Рис. 4. Влияние содержания $MgCO_3$ в известняке на потери аммиачного азота.

аммиачной селитры с известняками различной степени твердости. Опыты проводились при оптимальных условиях сплавления (температура 135° , концентрация плава $94\% \text{NH}_4\text{NO}_3$, степень измельчения известняка $0,12 \text{ мм}$, продолжительность сплавления 10 мин., соотношение NH_4NO_3 к $\text{CaCO}_3 = 60 : 40$). Для этих опытов были отобраны пять образцов известняка Обидимского карьера с различными характеристиками по степени твердости (см. табл. 4).

Таблица 4

Влияние качества известняка на величину потерь аммиачного азота

№ начек извест- няка Обидим- ского карьера	Характеристика известняка	Содер- жание CaCO_3 , %	Физические свойства сплавов	Потери ам- миачного азота % к общему его содержа- нию в смеси
1	Известняк «Пухляк» свет- лосерого цвета, рыхлый	96,5	Сплав жидкий, хорошо лью- щийся	0,320
4	Известняк светлосерого цвета, рыхлый	98,7	То же	0,365
5	Известняк «ракушечный» желтовато-серого цвета, крошащийся	98,4	То же	0,367
8	Мелкокристаллический, крепкий	97,9	То же	0,330
11	Зеленовато-серый, мелко- кристаллический, нозд- реватый	93,6	То же	0,408

Как следует из приведенных данных, известняки с различной характеристикой по степени твердости не оказывают влияния на потери аммиачного азота и на физические свойства сплавов.

Для выяснения потерь аммиачного азота в процессе сплавления аммиачной селитры с мелом были проведены две серии опытов при оптимальных условиях сплавления и степени измельчения мела $0,12$ и $0,15 \text{ мм}$.

Полученные нами данные представлены в табл. 5.

Таблица 5

Потери аммиачного азота при сплавлении аммиачной селитры с Логовским мелом

№ опытов	Условия сплавления					Средняя потеря аммиачного азота, % ко всему азоту в смеси
	Темпе- ратура, $^{\circ}\text{C}$	Степень измельче- ния, мм	Концен- трация плава NH_4NO_3 , %	Соотно- шение NH_4NO_3 к CaCO_3	Продолжи- тельность сплавления минуты	
1—3	} 135	0,12	} 94	60 : 40	10	0,827
4—10		0,15				0,60

Эти данные показывают, что потери аммиачного азота при сплавлении с Логовским сепарированным мелом значительно больше, чем в случае сплавления (в одинаковых условиях) аммиачной селитры с известняком (см. табл. 4 и 5).

Потери аммиачного азота при сплавлении аммиачной селитры с карбонатным шламом нами определялись в условиях, аналогичных сплавлению с известняком.

Результаты этих определений приведены в табл. 6.

Таблица 6

Потери аммиачного азота при сплавлении аммиачной селитры с карбонатным шламом

№ опытов	Температура сплавления, °C		Условия сплавления
	125	135	
	потери аммиачного азота, в % к общему его содержанию в смеси		
1	0,22	0,370	Концентрация плава 94%, соотношение NH_4NO_3 к $\text{CaCO}_3 = 60:40$, степень измельчения 0,12 мм, продолжительность сплавления 10 мин. при щелочности шлама (считая на CaO) 1,12%
2	0,214	0,374	
3	0,212	0,380	
4	0,212	—	
5	0,215	—	
Средн.	0,215	0,375	

Как видно из приведенных данных, заметного увеличения потерь аммиачного азота при сплавлении с карбонатным шламом не наблюдается.

Потери аммиачного азота в процессе сплавления аммиачной селитры с карбонатным шламом незначительно превышает величину потерь по сравнению с известняком, и в зависимости от температуры сплавления составляют в среднем 0,215—0,375%.

Полученные данные показывают, что карбонатный шлам после промывки его от щелочи, после сушки и размола может быть использован для получения известково-аммиачной селитры.

Использование аммиака, выделяющегося в процессе сплавления

Как установлено, основными источниками потерь в производстве известково-аммиачной селитры являются потери аммиака в процессе сплавления аммиачной селитры с карбонатом кальция.

В зависимости от условий проведения процесса сплавления, потери аммиака, определенные в газовой фазе, составляют в пересчете на аммиачный азот 0,35—1,0% от общего содержания азота в аммиачной селитре, что соответствует около 0,8—2,1 кг NH_3 на 1 т готового продукта. Если условно принять годовую производительность цеха по производству известково-аммиачной селитры в 300 тыс. тонн продукта в год, то потери аммиака достигнут примерно 300—750 т аммиака в год.

За счет использования этого количества аммиака, теряемого в процессе сплавления, можно дополнительно получить сотни тонн известково-аммиачной селитры.

До настоящего времени аммиак, выделяющийся в процессе сплавления, не используется, а выбрасывается с отходящими газами в атмосферу.

Нам представляется, что рациональное использование потерь аммиака возможно путем поглощения его азотной кислотой, с последующей переработкой смеси аммиачной селитры и азотной кислоты в нейтрализационных аппаратах.

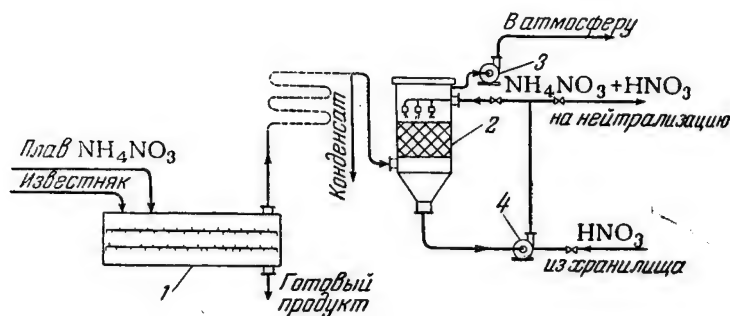


Рис. 5. Принципиальная схема использования потерь аммиака, выделяющегося в процессе сплавления NH_4NO_3 и CaCO_3 :

1 - смесительный шнек; 2 - скруббер с насадкой; 3 - вентилятор; 4 - центробежный насос.

Для улавливания потерь аммиака потребуется дополнительное включение в схему установки скруббера и центробежного насоса. Принципиальная схема установки представлена на рис. 5.

С помощью вентилятора 3 газы, отходящие из смесительного шнека 1, пропускают через скруббер с насадкой 2, орошаемый азотной кислотой, и затем выбрасываются в атмосферу.

Азотная кислота с примесью аммиачной селитры из скруббера подается центробежным насосом 4 на переработку в аппараты ИТН отделения нейтрализации для получения растворов аммиачной селитры.

Предлагаемый способ улавливания аммиака, достаточно простой в аппаратном оформлении, позволяет значительно сократить потери аммиачного азота в производстве известково-аммиачной селитры.

Обсуждение результатов

Сравнивая полученные нами величины потерь аммиачного азота в процессе сплавления с данными других исследователей, следует отметить значительное расхождение этих значений (см. табл. 7).

Таблица 7

Потери аммиачного азота при сплавлении аммиачной селитры с карбонатом кальция (по данным разных исследователей)

Авторы	Условия проведения опытов					Потери аммиачного азота, % от общего содержания в смеси
	температура сплавления, °C	концентрация плава, NH_4NO_3 %	соотношение NH_4NO_3 к CaCO_3	степень измельчения, мм	продолжительность сплавления, минуты	
Г. Горштейн и Е. Хотинская ³	152	100	67 : 33	0,150	5	6,4
	150	95	67 : 33	0,150	5	4,75
	108	95	67 : 33	0,150	5	1,20
	110	90	67 : 33	0,150	12	0,67
	127	95	67 : 33	0,150	3	1,31
	123	95	67 : 33	0,150	3	1,25
	116	95	50 : 50	0,150	5	1,86
	110	95	80 : 20	0,150	4	0,83
	100	90	67 : 33	0,150	30	0,71
	108	90	67 : 33	0,150	60	0,63
	110	90	67 : 33	0,150	120	0,67
По практическим данным некоторых заводов	125—130	95	60 : 40	0,060	—	{ 0,07
	126	94—95	60 : 40	0,060	—	{ 0,13*
						{ 0,24
						{ 0,49
П. Баранов ¹	—	—	—	—	—	0,4
Я. Кильман ⁵	125	85	60 : 40	0,12	10	0,37
	125	90	60 : 40	0,12	10	0,25
	125	94	60 : 40	0,12	10	0,17
	135	94	60 : 40	0,12	10	0,32
	135	94	60 : 40	0,075	10	0,43
	135	94	60 : 40	0,060	10	0,62
	135	94	60 : 40	0,120	30	0,33
	135	94	60 : 40	0,120	60	0,47
	135	94	50 : 50	0,120	10	0,46
	155	94	80 : 20	0,120	10	0,21
	145	94	60 : 40	0,120	10	0,83

* 0,2÷0,4 кг аммиака на 1 т продукта.

Так, по данным Г. Н. Горштейна и Е. Е. Хотинской, размер потерь аммиачного азота при соотношении исходных веществ 67 : 33 (температура сплавления 123—127°, концентрация плава 95%) составляет 1,25—1,31% от общего содержания азота в смеси, а при соотношении 50 : 50 (прочие условия те же) потери возрастают до 2%. По практическим данным некоторых заводов потери аммиачного азота составляют 0,13—0,49%. Из приведенного видно, что существует большое расхождение в данных о потерях аммиачного азота у разных исследователей. Это связано, повидимому, с различием в методике проведения опытов по определению величины потерь. По нашим данным, потери аммиачного азота

в процессе сплавления составляют 0,17—0,83%, а для оптимальных условий сплавления 0,17—0,43%, что согласуется с данными заводов.

Вызывают сомнения данные Г. И. Горштейна и Е. Е. Хотинской³ о влиянии продолжительности сплавления на величину потерь аммиачного азота в процессе сплавления.

Наши исследования показали, что с увеличением продолжительности сплавления потери возрастают. Касаясь влияния других факторов на величину потерь, следует отметить, что полученные нами данные подтверждают вывод о возрастании потерь аммиачного азота в процессе сплавления с повышением температуры и увеличением содержания карбоната кальция в сплаве (см. рис. 1).

Рассматривая данные о потерях аммиачного азота в процессе сплавления в зависимости от вида карбонатного сырья (табл. 8), нетрудно видеть, что в одинаковых условиях сплавления наибольшие потери наблюдаются при сплавлении аммиачной селитры с мелом. При этом потери составляют 0,83%, что более чем в два раза превышает потери в условиях сплавления с известняком.

Таблица 8

Сравнительные данные потерь аммиачного азота в зависимости от карбонатного сырья

Карбонатное сырье	Степень измельчения, мм							Условия сплавления
	0,06	0,075	0,12	0,15	0,06	0,12	0,15	
	Потери аммиачного азота в % к общему его содержанию в смеси				Насыпной вес, г/см³			
Известняк Обидимского карьера	0,633		0,320	—	0,97*	1,47	—	Температура сплавления 135°, концентрация плава 94%
	0,620		—	—	—	—	—	
	0,634		—	—	—	—	—	
	0,710		—	—	0,98	—	—	
Средн.	0,649	0,430	0,320	—	0,97	1,475	—	Соотношение NH ₄ NO ₃ к CaCO ₃ =60 : 40 продолжительность сплавления 10 мин.
Логовской мел	—	—	0,83	0,60	—	0,753	0,915	
Карбонатный шлам	—	—	0,375	—	—	—	—	

Это может быть объяснено только тем, что насыпной вес примененного нами для опытов Логовского сепарированного мела (0,753 г/см³) почти в два раза меньше насыпного веса известняка (1,47 г/см³); следовательно, мел имеет большую поверхность со-

прикосновения, чем известняк. Поэтому потери азота при сплавлении аммиачной селитры с мелом также должны быть выше, что и подтверждается нашими опытами.

Выводы

Проведенная работа по исследованию процесса получения известково-аммиачной селитры позволила выяснить ряд весьма важных вопросов, связанных с сплавлением аммиачной селитры с карбонатом кальция.

1. Установлены оптимальные условия процесса сплавления аммиачной селитры с различными видами сырья (известняком Обидимского карьера, карбонатным шламом и Логовским сепарированным мелом): температура сплавления $125-135^{\circ}$, концентрация плава—94%, соотношение исходных веществ 60 : 40; продолжительность сплавления 10 мин., степень измельчения 0,12 мм.

2. Определены размеры потерь аммиачного азота в процессе сплавления и уточнена зависимость этих потерь от ряда факторов.

3. Найдено, что температура сплавления и степень измельчения карбоната кальция оказывают большое влияние на потери аммиачного азота в процессе сплавления. Потери возрастают с повышением температуры и степени измельчения.

4. Установлено, что величина потерь зависит от продолжительности процесса сплавления и составляет для 10 мин.—0,32%, 30 мин.—0,82% и 60 мин.—1,47% от общего содержания азота в сплаве.

5. Показано, что величина потерь аммиачного азота в процессе сплавления значительно ниже данных, полученных другими исследователями; в зависимости от условий сплавления аммиачной селитры с известняком, потери составляют 0,32—0,82% от общего содержания азота в сплаве.

6. Найдено, что примеси карбоната магния в известняке до 15% не увеличивают потери аммиачного азота в процессе сплавления.

Литература

1. П. А. Баранов, ЖХП, № 10 (1934).
2. K. Nehring, Zts. f. Pflanz Düng und Bodenkunde, № 5 (1930).
3. Г. И. Горштейн, Е. Е. Хотинская, ЖХП, 12, № 2 (1935).
4. А. М. Дубовицкий, А. Г. Филинов, С. В. Садовский, ЖХП, № 6 (1949).
5. Я. И. Кильман, Бюлл. по обмену опытом работы, ГИАП, № 1 (1953).

У1. ПРОЦЕССЫ И АППАРАТЫ

М. И. КОПЬЕВ

АЗОТИРОВАНИЕ СЕРОГО ЧУГУНА С ЦЕЛЬЮ ПОВЫШЕНИЯ ЕГО ИЗНОСОСТОЙКОСТИ

В настоящее время в промышленности широко применяется азотирование поверхности стальных деталей для повышения их работоспособности в условиях сильного износа¹⁻³. Однако вопросы азотирования чугуна изучены в гораздо меньшей степени.

В данной работе исследованы некоторые вопросы, связанные с азотированием серых чугунов, так как целесообразно тем или иным способом повысить износостойкость чугунных деталей, например, поршневых колец, цилиндрических втулок и пр.

Сущность процесса азотирования

Азотирование стали или чугуна представляет собой процесс насыщения поверхности их азотом при температуре 500—700° в среде диссоциирующего аммиака.

Азот (атомарный) уже при сравнительно низких температурах способен к диффузии и растворению как в α -, так и в γ -железе.

Способность азота к диффузии объясняется его относительно малым атомным радиусом. В соединении Fe_4N атомный радиус азота равен 0,65 Å, тогда как атомный радиус углерода (среднеэффективный), элемента, обладающего хорошей диффузионной способностью, равен 0,77 Å.

Поэтому азот легко перемещается в кристаллической решетке металла, образуя твердые растворы внедрения, не удаляя из решетки атомов металла, а лишь несколько деформируя ее.

По мере течения процесса и повышения концентрации азота в твердом растворе, на поверхности металла последовательно образуются различные фазы твердого раствора в соответствии с диаграммой состояния железо—азот (рис. 1).

1. α -Фаза, или азотистый феррит.

При эвтектоидной температуре (591°C) содержит 0,42% азота. Концентрация азота при комнатной температуре снижается до 0,015%.

2. γ' -Фаза—соединение переменного состава, существующее в очень небольшом диапазоне концентраций (5,5—5,95% N), включает нитрид железа Fe_4N , содержащий 5,9% N.

3. ϵ -Фаза существует при концентрации азота от 8,0 до 11,2%. Верхний предел концентрации азота 11,2% соответствует нитриду железа Fe_2N .

4. γ -Фаза представляет собой твердый раствор азота в γ -железе и существует при температуре выше 591° . При концентрации азота 2,35% и температуре 591° эта фаза превращается в эвтектид, содержащий α - и γ -фазы.

Во время процесса азотирования происходит диффузия азота от поверхностного слоя с максимальной концентрацией азота к нижележащим слоям; при этом концентрация азота убывает по мере удаления от поверхности.

Фазовые превращения определяют характер и строение азотированного поверхностного слоя.

Наибольшей твердостью обладает поверхностный слой, содержащий в основном ϵ -фазу, затем твердость последовательно снижается по мере удаления от поверхности в глубь металла и снижения концентрации азота.

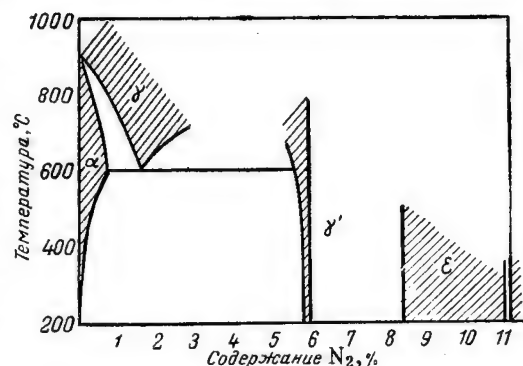


Рис. 1. Диаграмма состояния железо—азот.

Экспериментальная часть

Для проведения опытов использовались чугуны четырех различных отливок, отличающихся друг от друга по структуре и механическим свойствам.

Перед изготовлением образцов для азотирования были проведены испытания чугунов на прочность и твердость, а также исследованы их микроструктуры.

Механические испытания на прочность производились в соответствии с ГОСТ 2861—45 методом испытания чугуна давлением в клиньях.

Результаты испытаний на прочность и твердость представлены в табл. 1.

В результате микроскопических исследований было установлено следующее:

1. Чугун I имел средние по величине слегка завихренные включения графита. Структура чугуна чисто перлитная со значительным

Таблица 1

Значения прочности и твердости испытанных чугунов

Типы чугуна	Предел прочности кг/мм ² *	Твердость, Нв	Тип чугуна	Предел прочности кг/мм ² *	Твердость, Нв
I	28,5	117	III	18,8	173
II	17,3	119	IV	16,1	128

* В таблице указаны средние значения.

количеством довольно крупных и равномерно распределенных включений фосфидной эвтектики.

2. Чугун II содержал крупный пластинчатый графит. Структура чугуна перлитная со значительными включениями (10—15%) феррита, которые окаймляют местами графитовые включения.

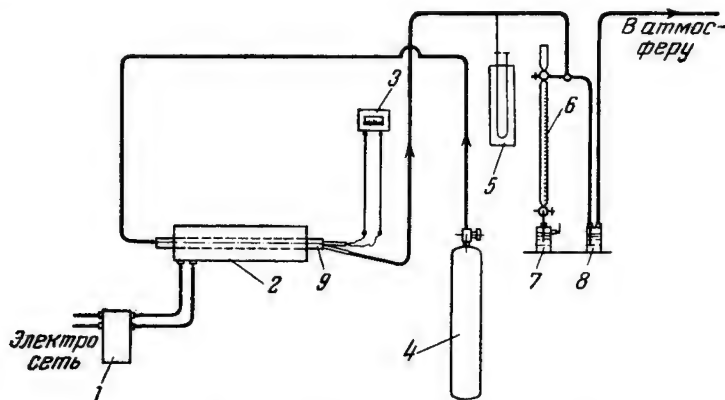


Рис. 2. Схема установки по азотированию чугуна:

1—делитель напряжения; 2—электропечь; 3—гальванометр; 4—баллон с NH_3 ;
5—манометр; 6—бюретка; 7, 8—поглотители и затворы; 9—муфель.

3. Чугун III имел мелкие завихренные графитовые включения эвтектической формы. Структура чугуна чисто перлитная с незначительным количеством мелких включений фосфидной эвтектики.

4. Чугун IV подобно чугуну II содержал крупный пластинчатый графит. Структура чугуна феррито-перлитная, типичная для чугунов этого класса.

Азотирование образцов производилось на установке, показанной на рис. 2.

Образцы закладывались в стальной муфель (диаметр 40 мм, длина 750 мм), который вставлялся в трубчатую электрическую печь типа Т-50/600.

Для определения диссоциации аммиака газ из печи можно было направлять параллельно основному пути через бюретку с делениями, в которой производилось поглощение аммиака водой.

Степень диссоциации аммиака определялась по формуле

$$\alpha = \frac{200 \cdot v}{300 - v}$$

где α —степень диссоциации аммиака;

v —объем части бюретки, не заполненной водой.

Первоначально проведенные опыты по азотированию чугуна при режиме, который обычно применяется при азотировании стали (продолжительность процесса 48—50 часов), показали, что чугун в результате такого азотирования приобретает повышенную хрупкость.

Учитывая это обстоятельство, были изучены методы кратковременного азотирования.

А. В. Рябченков и В. Д. Яхнина¹ изучали кратковременное азотирование стали с целью получения насыщенного азотом поверхностного слоя, устойчивого против коррозии.

По данным этой работы, на углеродистой стали путем азотирования в течение нескольких минут можно получить насыщенный азотом поверхностный слой хорошей пластичности и достаточной толщины.

Так, например, для стали марки Ст. 10 рекомендуется длительность процесса 60 мин. при температуре 600°, а при температуре 700°—только 20 мин. Естественно, что в чугуне перлитной структуры, ввиду наличия большого количества связанного углерода, процесс несколько тормозится и требуется увеличение длительности процесса.

Для определения продолжительности азотирования нами были проведены опыты при различной продолжительности процесса (30, 60, 90 и 120 мин.).

Температура процесса, гарантирующая неизменяемость структуры азотируемых чугунов, была определена пределами 600—650°.

Степень диссоциации в течение процесса азотирования поддерживалась в пределах 10—55% и регулировалась количеством аммиака, подаваемого в муфель.

Форма и размеры образцов, подвергаемых азотированию, определялись характером последующих испытаний.

Для проведения испытаний на прочность давлением в клиньях азотировались образцы прямоугольного сечения 12×8 мм и длиной 15 мм. Для проведения последующих испытаний азотированных чугунов на износ на машине «МИ» изготавливались образцы, в виде дисков толщиной 10 мм, диаметром 35 мм, с отверстием в центре диска диаметром 16 мм (рис. 3).

При каждом опыте в муфель загружалось по одному образцу той и другой формы от каждого типа чугуна.

После азотирования проводились следующие испытания образцов:

1. Испытания на прочность давлением в клиньях.
2. Микроскопическое исследование насыщенного азотом слоя и определение его толщины и твердости.
3. Испытания на износостойкость.

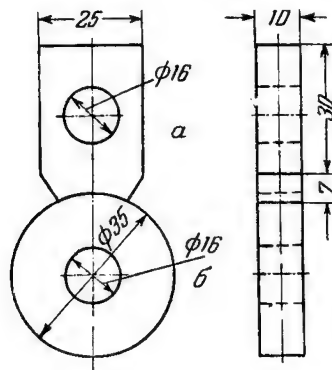


Рис. 3. Образцы для проведения испытаний на износ на машине «МИ»:

а—неподвижный эталон; б—вращающийся диск.



Рис. 4. Микрошлиф азотированного образца чугуна типа III, азотированного 120 мин. $\times 596$.

В табл. 2 приведены полученные при испытании азотированных образцов пределы прочности по всем четырем типам чугунов.

Полученные результаты указывают, что прочность чугунов не изменилась в результате кратковременного азотирования.

Микроскопические исследования производились на шлифах, взятых от образцов прямоугольного сечения. Шлифы травились реактивом Ржешотарского.

Исследование и фотографирование шлифов производились на металлографическом микроскопе типа «МИМ-6». Толщина азотированного слоя определялась с помощью объект-микрометра на изображении, получаемом на матовом стекле микроскопа.

На рис. 4 можно видеть полученную в результате азотирования чугуна III зону нетравящейся ϵ -фазы, наиболее твердой и износостойкой сравнительно с другими зонами, лежащими глубже поверхностного слоя чугуна, насыщенного азотом.

Таблица 2

Предел прочности азотированных чугунов

Тип чугуна	Предел прочности, кг/мм ²	Тип чугуна	Предел прочности, кг/мм ²
I	29,2—28	III	25,9—21,6
II	14,6—18,8	IV	15,8—15,6

Замеренные с помощью объект-микрометра толщины зоны ϵ -фазы, полученной при различной продолжительности азотирования, имеют следующие значения:

1. Азотирование в течение 30 мин.—зона ϵ -фазы почти отсутствует и лишь кое-где на поверхности заметны следы начала ее образования.

2. Азотирование в течение 60 мин.—зона ϵ -фазы хорошо заметна по всей периферии шлифа и средняя толщина ее равна 8—10 микронам.

3. Азотирование в течение 90 мин.—зона ϵ -фазы имеет толщину 18—20 микронов.



Рис. 5. Изменение твердости азотированного слоя чугуна типа III, азотированного 120 мин., в зависимости от глубины. $\times 313$.

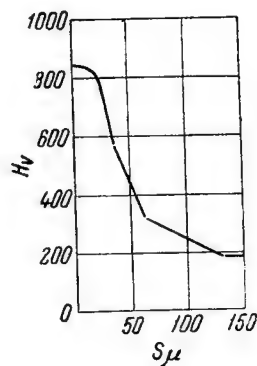


Рис. 6. Зависимость между твердостью и глубиной в азотированном слое.

4. Азотирование в течение 120 мин.—зона ϵ -фазы имеет толщину 25—30 микронов.

Твердость различных зон азотированного слоя измерялась с помощью прибора типа ПМТ-3 для измерения микротвердости вдавливанием алмазной пирамиды.

Характер распределения твердости в зависимости от глубины залегания зоны от поверхности изображен на рис. 5, на котором виден ряд последовательно, по глубине слоя, расположенных отпечатков алмазной пирамиды. Твердость убывает от максимального ее значения в зоне ϵ -фазы 1000—800 H_v до значения твердости неазотированного чугуна, т. е. 190—180 H_v .

На рис. 5 приведена фотография шлифа чугуна типа III, азотированного в течение 120 мин.

Зависимость между твердостью и глубиной азотированного слоя изображена кривой на рис. 6.

Кривая дает приближенное представление об этой зависимости, так как она построена на основании небольшого количества опре-

делений микротвердости чугуна типа III, азотированного в течение 120 мин.

При азотировании чугунов всех четырех типов не наблюдалось заметного различия по твердости и глубине азотированного слоя, но прочность и пластичность азотированного слоя были всегда выше у чугунов типа I и III. Это объясняется, по нашему мнению, характером и количеством включений графита, перерезающих зону.

Чистота обработки поверхности после азотирования у чугунов I и III (более плотных, с средним и мелким графитом и перлитной структурой) заметно не изменилась, а у феррито-перлитных чугунов типа II и IV поверхность становилась шероховатой. Рассматривая азотированную поверхность таких чугунов при увеличении в 24 раза, можно было увидеть, что над общей поверхностью несколько приподняты окаймления графитовых включений, состоящие из феррита. Таким образом, шероховатость поверхности после азотирования у этих чугунов объясняется наличием двух структурных составляющих и крупными включениями графита.

Прочность азотированного слоя и его пластичность проверялись на приборе Роквелл вдавливанием алмазного конуса при нагрузке 60 кг.

Количество и характер трещин около отпечатка давали представление о прочности и пластичности азотированного слоя.

Испытания на износ производились на машине типа «МИ», которая позволяет осуществить трение скольжения между испытуемыми образцами.

Размеры и форма образцов изображены на рис. 3. Испытуемым образцом в нашем случае является диск б, вращающийся со скоростью 200 об/мин. Диск этот соприкасается с поверхностью чугунного эталона, выполненного из неазотированного чугуна типа I. Эталон прижимается к поверхности вращающегося диска с определенным усилием, которое регулируется по специальной шкале натяжением пружины.

Помимо вращения испытуемого дискового образца при наших опытах, эталон имел возвратно-поступательное движение с величиной хода 3 мм и числом ходов 60 в минуту.

Наблюдения за изменением момента трения давали возможность определить продолжительность приработки и момент ее окончания.

Неазотированные образцы во всех случаях работали с самого начала опыта с сильным износом, и поэтому опыты с ними продолжались только в течение 5 мин. Один опыт с неазотированным образцом из чугуна типа III продолжался 10 мин., так как сильный износ при этом испытании начался на пятой минуте. Азотированные образцы испытывались в течение 30 мин. и за этот период, как правило, не показывали видимого износа.

Так как продолжительность испытания азотированных и неазотированных образцов была различной, то в табл. 3, кроме абсолютных величин износа за тот или иной период испытания, определенных путем взвешивания образцов и эталонов до и после испытания, указаны также величины износа в граммах в час, подсчитанные на основании полученных абсолютных величин износа.

Так как наибольший износ должен иметь место в период приработки образца и эталона, то для определения величины потерь веса от износа у азотированных образцов, прошедших предварительно приработку, были проведены специальные испытания.

Предварительная приработка образца и эталона производилась на машине при нагрузке 26 кг. Окончание приработки определялось стабилизацией величины момента трения. После приработки образец испытывался на износ при нагрузке 26 кг сначала в течение одного часа, а затем после взвешивания образца опыт был продлен еще на 3 час.

После приработки были проведены испытания азотированного образца на износ при нагрузке 50 кг в течение 60 мин. Данные испытаний образцов помещены в табл. 3.

Обсуждение результатов

Проведенные опыты по азотированию серых нелегированных чугунов показали, что этим способом можно получить у чугунов насыщенный азотом слой, содержащий фазы различных концентраций.

При длительном азотировании чугуны II и IV типа, т. е. феррито-перлитной структуры с крупным графитом, приобретают явно выраженную хрупкость. При кратковременном азотировании это явление не наблюдается.

Однако даже и при кратковременном азотировании поверхность этих чугунов становится шероховатой, тогда как у чугунов I и III типа чистота поверхности мало изменяется.

Путем кратковременного азотирования в течение 2 час. можно получить поверхностный, насыщенный азотом слой толщиной около 125 микронов, при этом толщина нетравящейся, наиболее твердой и износостойкой составляющей слоя, содержащей в основном ϵ -фазу, достигает 25—30 микронов.

Под этой составляющей слоя лежит прослойка эвтектоида, выделяющегося своей более темной окраской от нижележащей структуры. Твердость этой прослойки, имеющей также толщину около 20—25 микронов, достигает 600—500 Н_В.

При испытаниях азотированных образцов чугуна давлением в клиньях не наблюдалось падения прочности, а испытания на износ показали эффективность этого метода для повышения износостойкости чугуна.

Таблица 3

Испытание образцов на износ

Тип чугуна и характер образца	Нагрузка, кг	Продолжи- тельность испытания, минуты	Потеря веса, г		Удельный износ, г/час	
			образец	эталон	образец	эталон
Азотированные образцы						
Чугун I	26	30	0,006	0,034	0,012	0,068
Чугун II	26	30	0,004	0,021	0,008	0,042
Чугун III	26	30	0,012	0,051	0,024	0,102
Чугун IV	26	30	0,017	0,045	0,034	0,090
Неазотированные образцы						
Чугун I	26	5	1,808	0,509	21,696	6,108
Чугун II	26	5	1,875	0,700	22,500	8,400
Чугун III	26	10	5,588	0,296	33,528	1,776
Чугун IV	26	5	1,089	0,523	13,068	6,276
Азотированные образцы						
Чугун III	50	30	0,027	0,224	0,054	0,108
Чугун II	50	30	0,098	0,376	0,196	0,392
Неазотированные образцы						
Чугун III	50	5	10,814	0,410	129,768	4,920
Чугун II	50	5	13,843	0,196	166,116	2,352
Азотированные образцы						
Чугун I	26	20	0,0066	0,0038	0,0198	0,0114*
Чугун I	26	60	0,0050	0,0722	0,0050	0,0722**
Чугун I	26	300	0,0086	0,2540	0,0017	0,0508**
Чугун III	26	10	0,0174	0,0168	0,1044	0,1008*
Чугун III	50	60	0,009	0,1076	0,0090	0,1076**

Примечание. *—обозначена графа, в которой указаны данные приработки.
 **—данные испытаний приработанного образца и эталона.

Кроме того, установлено, что азотированные поверхности чугуна хорошо прирабатываются к неазотированным.

Выводы

1. Азотирование чугунов является во многих случаях целесообразным способом повышения их износостойкости.
2. Азотироваться могут как легированные, так и нелегированные серые чугуны.
3. При продолжительном азотировании, продолжающемся 48—50 час., наблюдается появление хрупкости у феррито-перлитных чугунов с крупными включениями графита.

4. Кратковременное азотирование дает покрытие повышенной износостойкости, обеспечивающее хорошую приработку азотированной поверхности к неазотированной.

5. Для азотирования должны употребляться только чугуны высокого качества перлитной структуры со средним и мелким графитом.

Литература

1. А. В. Р я б ч е н к о в, В. Д. Я х н и н а, Анतिकоррозионное азотирование, ЦНИИТМАШ, Книга II, Машгиз, 1948.
 2. Ю. М. Л а х т и н, Физические основы процесса азотирования, Машгиз, 1948.
 3. И. Е. К о н т о р о в и ч, Термическая обработка стали и чугуна, Металлургиздат, 1950.
-

*Доктор техн. наук И. Ф. ГОЛУБЕВ,
кандидаты техн. наук Н. В. МЕЩЕРЯКОВ, В. М. ОЛЕВСКИЙ*

РОТОРНЫЕ РЕКТИФИКАЦИОННЫЕ КОЛОНКИ С ТУРБУЛИЗАЦИЕЙ ЖИДКОСТИ И ПАРА

Значительное число технологических процессов включает, как одну из основных своих частей, разгонку жидких смесей на составляющие их компоненты. Особо важное значение процессы разгонки имеют в различных реакциях органического синтеза, где конечные продукты обычно содержат смесь нескольких, нередко трудно разделяемых веществ, а также при получении чистых изотопов и изомеров.

Разработка новых, более совершенных способов разгонки жидких смесей и более эффективных и производительных разделительных аппаратов в настоящее время является весьма актуальной научно-технической задачей.

Во всех ректификационных колоннах имеет место противоток двух фаз—поднимающихся паров и стекающей жидкости; при этом взаимодействие между ними заключается в обмене их своими компонентами, который будет тем полнее, чем теснее контакт фаз, чем больше развита поверхность соприкосновения и чем длительней процесс массообмена.

В лабораторной и промышленной практике наиболее широкое применение нашли два вида разделительных колонн: колонны с тарелками и колонны с насадками. У колонн с тарелками жидкость в своем движении несколько задерживается на особых полках (тарелках) и пар барботирует через эту жидкость. Из разнообразных конструкций тарелок чаще других применяются ситчатые тарелки и тарелки с колпачками.

Ситчатые тарелки имеют много небольших отверстий, через которые проходит пар, поднимающийся с нижележащей тарелки. Давление пара препятствует стоку жидкости через эти отверстия, и она поэтому стекает на нижележащую тарелку по особой сливной трубе.

В колпачковых тарелках пар проходит через специальные патрубки, накрытые колпачками так, что края последних погружены в жидкость, поэтому поднимающиеся с нижней тарелки пары должны барботировать пузырьками с краев колпачка через слой жидкости. Жидкость с тарелки на тарелку стекает также по сливным трубам.

Колпачки конструктивно очень разнообразны; при этом преследуется цель разбить поток пара на возможно большее число мелких частей.

Усилия в конструктивном оформлении направлены к тому, чтобы приблизиться к равновесному состоянию фаз на каждой полке (тарелке), чего практически, однако, достичь не удастся.

Широкое применение получили также ректификационные колонны с поверхностным контактом фаз, без барботажа паров через слой жидкости. Сюда относятся каскадные и насадочные колонны, а также получающие применение в последние годы роторные колонны.

Ректификационные колонны с насадками отличаются между собой видом и родом насадок (кольца Рашига, пустотелые шары с прорезями, седлообразные пластинки, призматические и пирамидальные тела, кусковой материал различных грануляций). Применяются также насадки в виде плоских продольных перегородок, проволоочные сетки, различным образом расположенные, и т. п.

Наиболее показательными параметрами ректификационных колонн являются эффективность единицы длины (высоты) колонны (насадки), выраженная числом эквивалентных теоретических тарелок (ЭТТ), и перепад давления, приходящийся на 1 ЭТТ.

Основным недостатком барботажных ректификационных колонн следует считать малую эффективность полки; к. п. д. применяемых в промышленности тарелок (полок) обычно составляет 0,25—0,7 от теоретической. Эффективность насадочных колонн находится прежде всего в зависимости от равномерности распределения стекающей по насадке жидкости и поднимающихся паров по сечению колонны. Обычно имеют место избирательные потоки пара и жидкости, что резко снижает к. п. д. единицы высоты насадки.

Перепад давления на 1 ЭТТ для насадочных колонн в зависимости от производительности составляет от 5 до 50, а для тарельчатых—от 25 до 100 мм вод. ст.

Значительное гидравлическое сопротивление делает указанные типы колонн мало пригодными для вакуумной ректификации, в то время как развитие органического синтеза предъявляет все большие требования в этом отношении.

Роторные ректификационные колонки до сих пор применялись только на малые производительности для лабораторных целей. Так, в качестве ротора применялись металлическая лента^{1, 2}, стеклянный или металлический стержень (трубка)³. Применялись также конусные роторные ректификационные колонны^{4, 5}, однако эти колонны очень сложны в изготовлении.

Наиболее обстоятельное исследование работы роторной колонки выполнили Уиллингэм, Седлак, Россини и Вестгавер⁶.

Эти исследователи сконструировали и испытали ректификационную колонку с вращающейся внутренней трубой. Ректифи-

кационная секция представляла собой щель между вращающейся внутренней трубой и неподвижным наружным цилиндром шириной 1,09 мм. Вращающаяся труба (ротор) имела диаметр 7,44 см и высоту 58,4 см. Колонка показала большую эффективность, например при 4000 об/мин. и производительности 4000 см³/час она составляла около 50 ЭТТ.

Анализ результатов испытания этой колонки показывает, что примерно до 2500 об/мин. ротора эффективность колонки при производительностях от 1500 до 4000 см³/час была сравнительно невелика—порядка 15—20 ЭТТ, а при 1000 об/мин.—в среднем около 12 ЭТТ. В то же время при тех же условиях, но без вращения ротора эффективность этой колонки составляла 7—8 ЭТТ.

Авторы приходят к заключению, что значительная эффективность примененной ими колонки при высоких числах оборотов ротора объясняется большим коэффициентом диффузии в паровой фазе и что паровая фаза должна приходить в турбулентное состояние лишь при высоких числах оборотов, причем в результате этой турбулизации должен резко повыситься коэффициент диффузии и как следствие—эффективность разделения.

Однако такое объяснение нельзя признать достаточным, так как в основу его положено неверное представление о том, что сопротивление процессу массообмена обусловлено только паровой фазой, в то время как уже неоднократно указывалось^{7, 8, 9}, что долей, вносимой жидкой фазой в общую величину сопротивления массообмену, нельзя пренебрегать.

Более детальное рассмотрение процесса, происходящего в щели роторной колонки, показывает, что при большом числе оборотов ротора и при малом зазоре между подвижной и неподвижной поверхностью скорость движения паровой фазы в зазоре по винтовой линии резко повышается; при этом струя пара увлекает в такое же винтовое движение и жидкость, стекающую по поверхности неподвижного цилиндра, что вызывает турбулизацию жидкостной пленки и, следовательно, интенсивное обновление поверхности массообмена. При малых же числах оборотов ротора струя пара не настолько интенсивно воздействует на жидкостную пленку, чтобы увлечь ее в винтовое движение.

Поэтому мы пришли к заключению, что не только турбулизация паровой фазы ускоряет процесс массообмена между паром и жидкостью. Турбулизация стекающей жидкой пленки не в меньшей мере ускоряет процесс.

Такое представление о процессе, происходящем в зазоре роторной колонки, привело нас к применению механических турбулизаторов, что дало возможность получить высокую эффективность при сравнительно больших зазорах (3—6 мм) и небольших числах оборотов.

В качестве механических турбулизаторов лучше всего показали себя в работе тонкие стальные проволоочки диаметром 0,1—0,2 мм и длиной 40—60 мм, прикрепленные на поверхности вра-

щающейся трубы по всей ее длине в виде полосок, как показано на рис. 1.

При вращении трубы (ротора) эти проволоочки центробежной силой прижимаются к внутренней поверхности наружного цилиндра и, скользя по стекающей жидкой пленке, выравнивают и перемешивают ее, одновременно увлекая жидкую пленку во вращательное движение. В качестве механических турбулизаторов применялись также и другие материалы и устройства.

Основным преимуществом роторных ректификационных колонок является очень малое гидравлическое сопротивление, приходящееся на 1 ЭТТ при сравнительно большой эффективности единицы высоты ректификационной секции и большой производительности на единицу сечения, что делает особенно целесообразным применение этих колонок для вакуумной ректификации.

К тому же захват жидкости ректифицирующей секцией в роторных колонках мал по сравнению с таковым у насадочных и особенно у тарельчатых колонн. Вследствие этого установление стационарного рабочего режима в роторных ректификационных колонках наступает весьма быстро с одновременным повышением четкости и полноты отделения компонентов смеси.

В лаборатории процессов и аппаратов ГИАП роторные ректификационные колонки с механическими турбулизаторами с успехом применялись с 1948 г. для исследования процессов разгонки различных продуктов органического синтеза.

Ниже приводится описание только некоторых из этих колонок.

Стеклянная лабораторная роторная ректификационная колонка

На рис. 2 изображена стеклянная роторная колонка с ректифицирующей частью диаметром 15 мм и высотой 400 мм. Ротором служила стеклянная трубка 8 с укрепленной на ней (стеклянными же нитками) полоской стеклянной ткани 7 (турбулизатор); продольные нити на краях полоски были выдернуты; поперечные волокна длиной около 25 мм образовали своеобразную густую «бахрому». При вращении ротора волокна, отбрасываемые центробежной силой, скользили по смоченной внутренней поверхности трубки, распределяя по ней стекающую жидкость и интенсивно ее перемешивая; одновременно волокна завихряли поднимающиеся пары и этим создавали благоприятные условия для массообмена между контактирующими фазами. Внизу ротор оканчивался острием 5, центрирующимся в подпятнике 4.

Вращение ротора осуществлялось без сальника. Для этого сверху на металлическом шлифе устанавливался герметичный

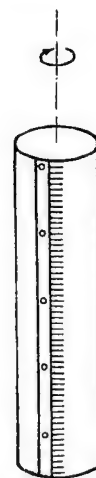


Рис. 1. Расположение турбулизатора на роторе.

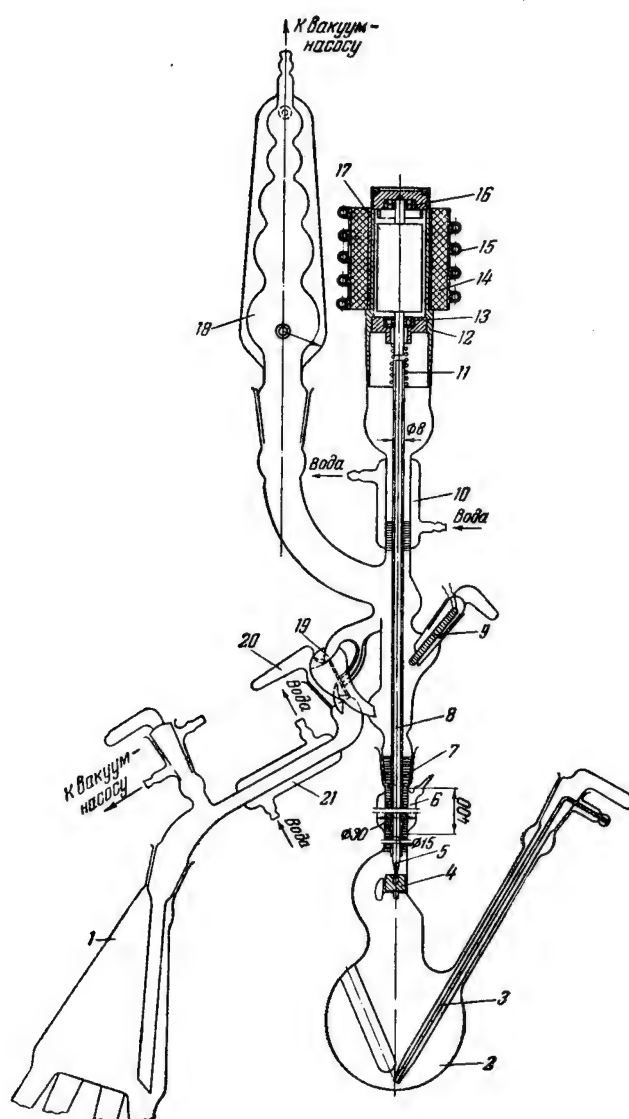


Рис. 2. Стекло́нная лабораторная роторная ректификационная колонна:

1—приемник дистиллата; 2—куб; 3—капилляр; 4—подпятник; 5—острие; 6—эвакуированная рубашка; 7—турбулизатор; 8—ротор; 9—термометр сопротивления; 10—дополнительный конденсатор; 11—пружинная муфта; 12—стакан; 13, 16—шарикоподшипники; 14—статор; 15—змеевик; 17—якорь; 18—основной конденсатор; 19—капельница; 20—кран; 21—холодильник.

стакан 12 из стали Я1-Т (толщина стенки 0,5 мм) с свободно посаженным на него статором 14 асинхронного моторчика мощностью 21 *вт*, охлаждаемым через змеевик 15 выходящей из конденсатора 18 водой; внутри стакана вращался с зазором 0,3 мм на подшипниках 16 и 13 (предварительно проточенный на токарном станке) короткозамкнутый якорь 17, соединенный эластичной пружинной муфтой 11 с ротором 8. Описанная конструкция позволяет с помощью вариатора плавно изменять число оборотов ротора приблизительно от 150 до 1400 об/мин.

С целью термоизоляции ректифицирующая часть снабжена посеребренной эвакуированной рубашкой 6 с двумя узкими продольными просветами для визуального наблюдения.

Температура отгона измерялась с точностью до 0,2° платиновым термометром сопротивления 9.

Колонка была снабжена капельницей 19 и краном 20, служащим для регулировки флегмового числа при отборе дестиллата.

В куб 2 для равномерного испарения во время вакуумных разгонок вводились через капилляр 3 пузырьки инертного газа.

Описанная выше колонка при испытаниях ее на смеси бензол—дихлорэтан при атмосферном давлении, орошении 300 *мл/час*, бесконечном флегмовом числе и скорости вращения ротора 1400 об/мин. обладала эффективностью в 22 теоретических тарелки, что соответствует 55 теоретическим тарелкам на 1 м высоты (ВЭТТ около 1,8 см). Гидравлическое сопротивление проходу паров при указанных условиях не превышало 1 мм рт. ст.

Удачной оказалась также конструкция стеклянной роторной колонки со свободно подвешенным ротором в виде обычного «ерша», изготовленного из нержавеющей проволоки диаметром 2,5 мм и натуральной щетины. Диаметр «ерша» должен быть примерно равным внутреннему диаметру неподвижной трубки; при быстром вращении такого легкого ротора сохраняется описанный выше эффект интенсивной турбулизации. Однако в этом случае удастся полностью освободиться от необходимости центрировать нижний конец ротора, так как при вибрации свободно висящего на эластичной пружинной муфте спирального ротора ворсинки, касаясь стенок неподвижной трубки, одновременно с турбулизацией обеспечивают хорошее центрирование ротора по всей его длине. Эта конструкция колонки отличалась от вышеописанной также и тем, что конденсатор был расположен по оси колонки, бессальниковый привод присоединялся сверху встык к стеклянной трубке на вакуумном каучуке, а нижний конец «ерша» был пропущен в куб, обеспечивая этим при вращении интенсивное перемешивание кубовой жидкости.

При испытании этой колонки диаметром 20 мм и высотой 650 мм на эталонной смеси бензол—дихлорэтан при атмосферном давлении, бесконечном флегмовом числе, орошении 400 *мл/час* и 1400 об/мин. ротора ее эффективность определена равной 30

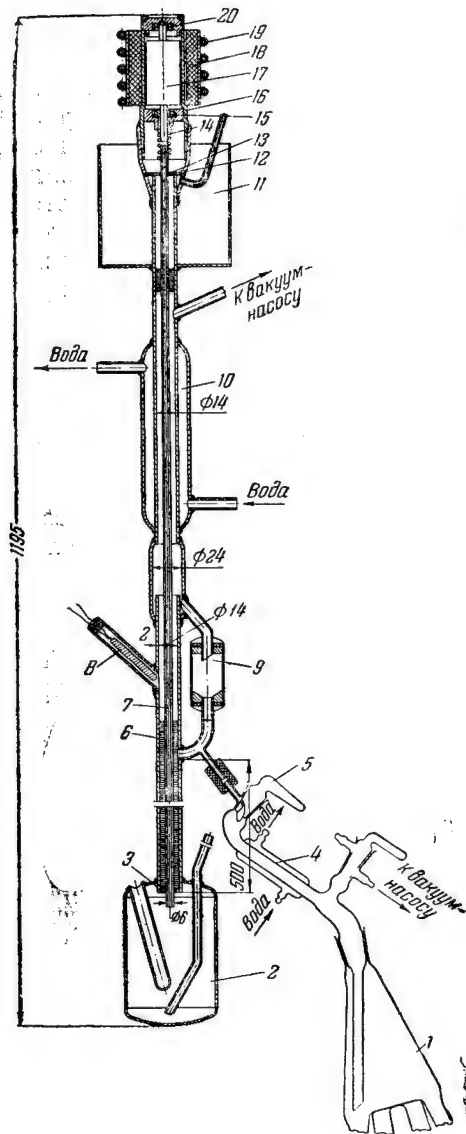


Рис. 3. Металлическая лабораторная роторная ректификационная колонка:

1—приемник дестиллата; 2—куб; 3—центрирующее кольцо; 4—холодильник; 5—кран; 6—турбулизатор; 7—ротор; 8—термометр сопротивления; 9—капельница; 10—конденсатор; 11—ловушка; 12—разжимное кольцо; 13—фетровая прокладка; 14—пружинная муфта; 15, 20—шарикоподшипники; 16—стакан; 17—якорь; 18—статор; 19—змеевик.

теоретическим тарелкам на 1 м высоты (ВЭТТ около 3,3 см); гидравлическое сопротивление колонки при упомянутых условиях составляло 0,5 мм рт. ст.

Металлическая лабораторная роторная ректификационная колонка

Была испытана также металлическая лабораторная роторная колонка, изображенная на рис. 3 (материал—нержавеющая сталь) с внутренним диаметром 14 мм и высотой ректифицирующей части 500 мм. Ее отличительной особенностью являлась ловушка 11, охлаждаемая твердой углекислотой и служившая для предотвращения попадания паров в зону подшипников.

Сравнительные испытания этой колонки с двумя вариантами ротора (в виде стержня с «бахромой» из стеклянной ткани и в виде «ерша») на смеси бензол—дихлорэтан при атмосферном давлении, бесконечном флегмовом числе, вращении ротора 1400 об/мин. и орошении 300 мл/час показали эффективность соответственно 32 и 20 теоретических тарелок на 1 м высоты (ВЭТТ 3,1 и 5 см); однако гидравлическое сопротивление колонки с ротором в виде «ерша» оказалось в два раза меньше (в первом случае зазор между ротором и неподвижной трубкой был невелик—2,5 мм).

Укрупненная роторная ректификационная колонка

Для проверки разработанной конструкции колонн в большем масштабе была изготовлена из нержавеющей стали укрупненная роторная колонка (рис. 4) с ректифицирующей частью высотой 1 м.

Внутренний диаметр неподвижного корпуса 23 был равен 80 мм, а зазор между ротором 8, вращающимся со скоростью 1400 об/мин., и неподвижным корпусом составлял около 3 мм. Турбулизаторами являлись две «щетки» 9 из нихромовой проволоки диаметром 0,2 мм и длиной 25 мм. Ротор был посажен на шпонках на вал 7, свободно подвешенный на коническом роликовом подшипнике 24 и центрируемый направляющей втулкой 6 (смазка — разгоняемой жидкостью) и нижним подшипником 13, работающим в холодной зоне и погруженным в масло. Проникновение разгоняемой смеси в подшипник 13 предотвращалось внутренним сальником 12 и сбрасывающим кольцом 11.

Вращение ротора обеспечивалось бессальниковым приводом мощностью 250 *вт*, в основном аналогичным описанному выше; отличие заключалось в заполненном трансформаторным маслом кожухе 1, охлаждаемом водой через змеевик 3. Испытания показали, что обмотки статора 2 при таком устройстве не перегревались. Якорь электромотора 26 вращался на шарикоподшипниках 25 и 27.

Куб 17, погруженный в масляную баню 16 и обогреваемый спиралью 15, был снабжен брызгоотделителем 18. Пары после прохождения через ректифицирующую часть и обводной патрубок 5 поступали в конденсатор 4. Образующийся конденсат частично отбирался в виде дистиллата в сборник, а остаток его в виде флегмы подавался

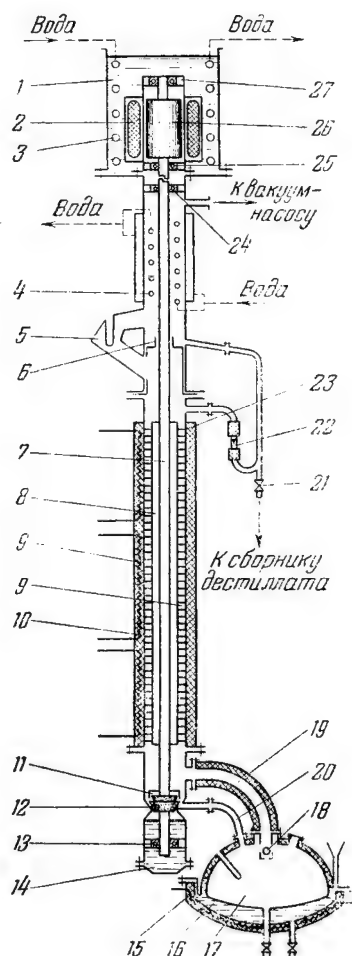


Рис. 4. Укрупненная роторная ректификационная колонка:

1—кожух; 2—статор; 3—змеевик; 4—конденсатор; 5—обводной патрубок; 6—направляющая втулка; 7—вал; 8—ротор; 9—турбулизаторы; 10—секция электрообогрева; 11—кольцо; 12—сальник; 13, 24, 25, 28—шарикоподшипники; 14—смазка; 15—спираль; 16—масляная баня; 17—куб; 18—брызгоуловитель; 19—трубка для отвода паров; 20—линия возврата флегмы; 21—вентиль; 22—ротаметр; 23—корпус; 26—якорь.

через ротаметр 22 на орошение колонны; флегмовое число регулировалось вентилем 21.

Ректифицирующая часть была теплоизолирована и снабжена трехсекционным компенсирующим электрическим обогревом 10, регулируемым вариаторами и контролируемым дифференциальными термopарами. Прокладочным материалом во фланцевых соединениях являлся свинец и паронит.

Результаты испытаний этой колонки приведены ниже.

Эффективность укрупненной роторной ректификационной колонки (по смеси бензол — дихлорэтан) при 760 мм рт. ст.

№ опыта	Скорость вращения ротора, об/мин.	Производительность колонны, л/час	Скорость паров, м/сек	Эффективность колонны в эквивалентных теоретических тарелках (ЭТТ)
1	1400	8	1,2	13
2	1400	6	0,8	19
3	1400	2	0,3	34
4	0	2	0,3	3

Примечание. Гидравлическое сопротивление колонны при этих условиях составляло 1—2 мм рт. ст.

Описанные выше конструкции колонок были применены для ректификации органических веществ с молекулярным весом около 250 при остаточном давлении 1—5 мм рт. ст.; эти колонки обладали высокой разделяющей способностью; гидравлическое сопротивление их при указанных условиях и скорости паров до 25 м/сек не превышало 3 мм рт. ст.

Многоцилиндровая вращающаяся ректификационная колонка

Сконструировать и изготовить ректификационную колонку значительной производительности с малым зазором и большим числом оборотов, например в виде набора коаксиально расположенных цилиндров, очень затруднительно.

Сконструировать же подобную колонку с большим зазором между цилиндрами и сравнительно небольшим числом оборотов, что позволяет применять механические турбулизаторы, несравненно легче.

Поэтому, наряду с одноцилиндровыми вращающимися ректификационными колонками, была разработана и испытана опытная модель многоцилиндровой вращающейся ректификационной колонки. В этой колонке осуществлена одновременная турбулизация жидкой пленки и паровой фазы за счет вращения двух пар цилиндров в противоположные стороны.

Цилиндры 1 и 2, показанные на рис. 5 (один диаметром 179 мм, высотой 466 мм и другой диаметром 213 мм, высотой 511 мм), закрепленные на фланце 3 с помощью винтов, вращаются по ча-

совой стрелке вместе с валом 4 со скоростью 480 об/мин. (или 960 об/мин.).

Цилиндры 5 и 6 (один диаметром 196 мм, высотой 502 мм и другой диаметром 230 мм, высотой 502 мм), закрепленные на распределителе флегмы 7 также с помощью винтов, вращаются против часовой стрелки со скоростью 240 об/мин. (или 480 об/мин.) вместе с валом—трубой 8.

Эти две пары цилиндров образуют четыре зазора величиной 5,5 мм, по которым сверху стекает жидкость, а снизу поднимается пар. На внешней поверхности каждого цилиндра, на длине 400 мм, прикрепляются три турбулизатора 16, которые расположены по окружности цилиндра на равном расстоянии один от другого, т. е. через 120°. Турбулизатор 16 представляет собой набор стальных провололок диаметром 0,2 мм и длиной 75 мм, расположенных одна от другой с зазором 0,2 мм. Проволочки припаиваются к отдельной планке, которая с помощью винтов крепится к цилиндру.

При вращении цилиндра турбулизаторы прижимаются центробежной силой к внутренней поверхности другого (соседнего) цилиндра и скользят по ней, увлекая жидкость, стекающую по этой же поверхности, в движение по окружности и тем самым непрерывно обновляя поверхность жидкой пленки.

Распределитель флегмы 7 обеспечивает пропорциональную подачу жидкости по зазорам соответственно их площадям се-

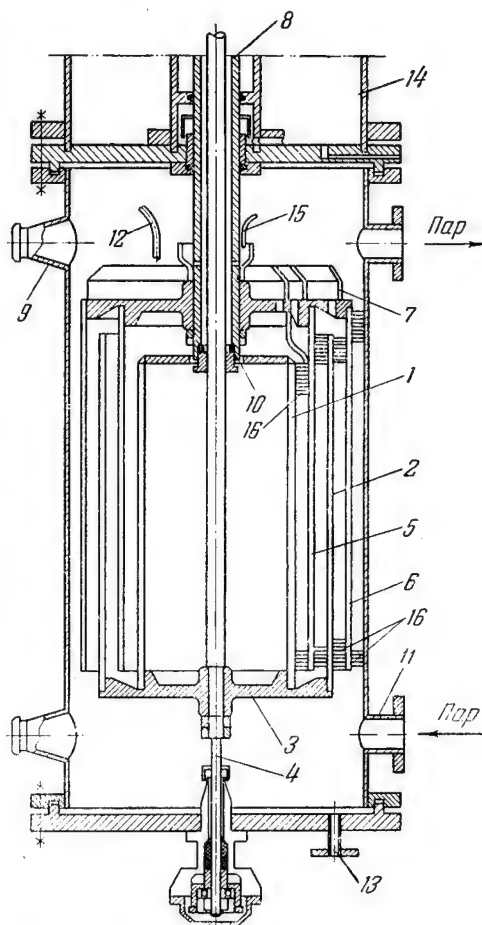


Рис. 5. Многоцилиндровая роторная ректификационная колонка:

1—цилиндр (диам. 179, $H=466$); 2—цилиндр (диам. 213, $H=511$); 3—направляющий фланец для цилиндров 1 и 2; 4—вал ротора; 5—цилиндр (диам. 196, $H=502$); 6—цилиндр (диам. 230, $H=502$); 7—распределитель флегмы; 8—вал—труба; 9—смотровое окно; 10—подшипник скольжения; 11—паровой штуцер; 12—трубка для подачи флегмы; 13—штуцер; 14—редуктор; 15—трубка для смазки подшипника скольжения 10; 16—турбулизатор.

чения. Для этого принимающий флегму диск разделен перегородками на сектора пропорционально площадям сечения зазоров. На периферии секторов сделаны щели, через которые жидкость при вращении сбрасывается в соответствующий зазор.

Корпус колонки представляет собой цилиндр диаметром 250 мм и высотой 1060 мм, с обоих концов которого приварены фланцы. С одной стороны корпуса вмонтированы два смотровых стекла 9. Верхнее смотровое стекло служит для наблюдения за работой распределителя флегмы и за подачей жидкости на смазку подшипника скольжения 10. Нижнее смотровое стекло служит для наблюдения за работой вращающихся цилиндров, направляющего фланца 3, вала и днища колонны. Внутренняя часть колонки освещена небольшими электрическими лампочками, введенными в колонку через специальные штуцеры.

С другой стороны корпуса колонки вварены два паровых штуцера 11 диаметром 76 мм; посредством нижнего штуцера колонна соединяется с кубом, а с помощью верхнего—с конденсатором.

В верхнем паровом штуцере сделан термометрический карман для измерения температуры паров, поступающих в конденсатор. Кроме того, в корпус вварены еще два небольших штуцера, расположенные ниже и выше насадки, к которым присоединяется дифференциальный манометр для измерения гидравлического сопротивления насадки.

Флегма из конденсатора по трубке 12 поступает в распределитель флегмы. По трубке 15 подается жидкость для смазки подшипника 10.

Флегма перетекает в куб через штуцер 13. Герметичность колонки обеспечивалась с помощью паронитовых прокладок и системы сальников.

Вращение цилиндров в противоположные стороны осуществлялось с помощью редуктора 14, снабженного двумя парами шестерен—одной цилиндрической и одной с планетарной передачей.

Подшипники вынесены из зоны повышенных температур. Попадание паров в подшипники исключено благодаря специальным приспособлениям. Попадание масла из редукторов и верхних подшипников в колонку также исключено; для отвода масла предусмотрен канал в крышке колонны. Колонна изолирована асбестовой пушонкой.

Эффективность колонки определялась при атмосферном давлении по стандартной смеси бензол—дихлорэтан при различных флегмовых числах, различной производительности и двух числах оборотов мотора—1400 и 2800 об/мин., что соответствовало 240 и 480 об/мин. для одной пары цилиндров и 480 и 960 об/мин. для другой пары цилиндров.

Во время опытов фиксировались: температура кипения смеси в кубе и температура паров на выходе из колонки, температура

флегмы, стекающей обратно в колонку, температура окружающей среды и гидравлическое сопротивление насадки.

Эффективность в зависимости от объемной скорости пара в свободном сечении при бесконечном флегмовом числе приведена на рис. 6. Исследования показали, что в пересчете на 1 м высоты насадки (зазоров) получена эффективность до 24 ЭТТ при очень малом гидравлическом сопротивлении насадки (1—4 мм вод. ст. на 1 ЭТТ). На рис. 7 представлена зависимость сопротивления насадки от объемной скорости паров в свободном сечении колонки при различных числах оборотов насадки.

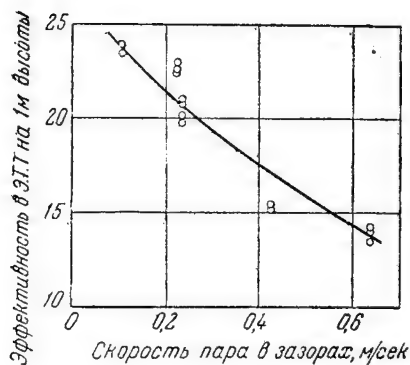


Рис. 6. Эффективность колонны в зависимости от скорости паров в зазорах.

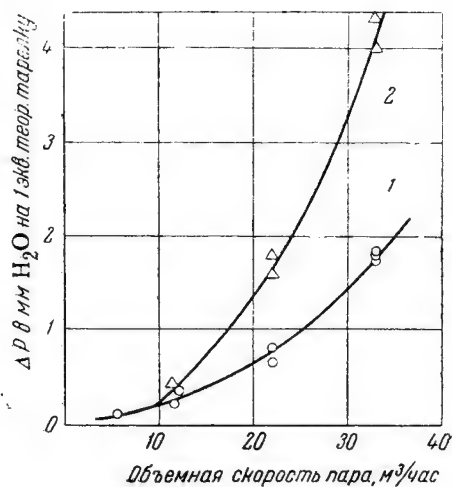


Рис. 7. Удельная потеря давления в зависимости от объемной скорости пара в зазорах при различных числах оборотов мотора:

1—1400 об/мин.; 2—2800 об/мин.

Установлено также, что эффективность колонки при одинаковой производительности почти не изменяется с изменением числа оборотов (для примененных нами чисел оборотов). Данная конструкция может быть использована для разделения жидких смесей как при атмосферном давлении, так и под вакуумом.

Выводы

1. Описаны разработанные и испытанные в лаборатории процессы и аппараты ГИАП конструкции роторных ректификационных колонок (стеклянных и металлических) с применением нового принципа одновременной механической турбулизации жидкой и паровой фаз.

2. При работе на эталонной и рабочих смесях описанные колонки показали высокую эффективность при очень малом гид-

равлическом сопротивлении на 1 ЭТТ. Скорость вращения ротора не превышала 1400 об/мин.

3. Описана многоцилиндровая роторная ректификационная колонка с противоположным вращением соседних цилиндров; показана возможность создания колонок такого типа на большую производительность.

4. Установлена целесообразность применения роторных колонок с механическим турбулизатором для вакуумной ректификации.

Авторы отмечают ценную помощь, оказанную им М. Н. Ефремовым в конструировании укрупненной лабораторной и многоцилиндровой роторных ректификационных колонок.

Литература

1. S. D. Lesesne, H. L. Lochte, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., **10**, 450 (1938).
2. Б. А. Казанский, М. И. Розенгарт, О. П. Соловова, Изв. АН СССР, № 1, 97 (1941).
3. А. Л. Ирлин, Б. П. Брунс, ЖАХ, **5**, 44 (1950).
4. А. И. Бродский, О. К. Скарре, ЖФХ, **13**, 451 (1939).
5. H. C. Urey, L. Greiff, J. Am. Chem. Soc., **57**, 321 (1935); H. C. Urey, G. B. Pegram, J. R. Huffman, J. Chem. Phys., **4**, 623 (1936).
6. Ch. B. Willingham, V. A. Sedlak, F. D. Rossini, L. W. Westhaver, Ind. Eng. Chem., **39**, 706 (1947); см. также: Физическая химия разделения смесей. Сборник 1. Дистилляция и ректификация, Издательство, 1949.
7. C. Hands, F. Whitt, J. Appl. Chem., **1**, 67 (1951).
8. B. Stuke, Chem. Ing. Technik, **25**, 677 (1953).
9. Joshida, Koyanagi, Katayama, Ind. Eng. Chem., **46**, 1756 (1954).

Кандидат техн. наук И. И. ГЕЛЬПЕРИН

ХАРАКТЕРИСТИКА НЕКОТОРЫХ РЕЖИМОВ РАБОТЫ АГРЕГАТА РАЗДЕЛЕНИЯ ВОЗДУХА Г-6800

Для получения больших количеств азота из атмосферного воздуха методом глубокого охлаждения в промышленности применяются агрегаты Г-6800.

Разделение воздуха в агрегатах Г-6800 производится по циклу с двумя давлениями и аммиачным охлаждением.

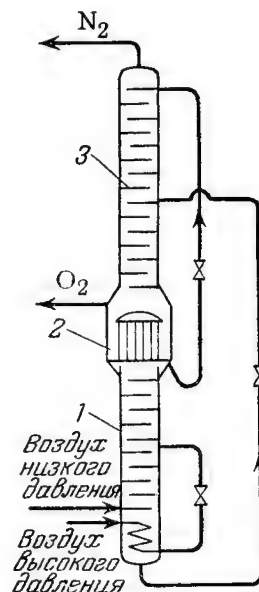
Большая часть разделяемого воздуха (80%) сжимается до 6 атм, оставшая часть (20%)—до 100—200 атм.

Выбор этих давлений обусловлен, с одной стороны, осуществлением процесса разделения воздуха на азот и кислород в колонне двукратной ректификации 1, а с другой—необходимостью обеспечить достаточное количество холода для покрытия потерь на недокуперацию и в окружающую среду.

Минимальное давление в нижней колонне 1 (см. рисунок) определяется чистотой отводимых продуктов разделения и гидравлическим сопротивлением всей системы, по которой проходят обратные потоки.

Эта зависимость объясняется тем, что конденсатор 2 является одновременно дефлегматором для нижней колонны 1 и испарителем для верхней колонны 3.

Так как смесь кислорода и азота, кипящая в межтрубном пространстве, вызывает сжижение паров практически чистого азота в трубном пространстве конденсатора, то этот теплообмен возможен только при наличии разности температур. Поскольку температура кипения кислорода выше температуры кипения азота, создание в конденсаторе необходимой разности температур достигается установлением более высокого давления в нижней колонне.



Колонна двукратной
ректификации:
1—нижняя колонна; 2—кон-
денсатор; 3—верхняя колонна.

При любом давлении в верхней колонне уменьшение разности температур вызывает увеличение поверхности теплообмена конденсатора, но при этом соответственно снижается давление в нижней колонне, а следовательно, и расход электроэнергии на процесс разделения воздуха.

О влиянии разности температур в конденсаторе на устанавливаемое давление в верхней и нижней колоннах можно судить по данным, приведенным в таблице.

Давление в колонне двукратной ректификации
(*ата*)

Разность температур в конденсаторе, °C	Верхняя колонна								
	1	1,1	1,2	1,3	1,4	1,5	1,6	1,8	2,0
	Нижняя колонна								
0	3,6	3,9	4,2	4,5	4,75	5,05	5,35	5,9	6,35
1	3,9	4,25	4,55	4,85	5,15	5,5	5,8	6,35	6,8
2	4,25	4,6	4,9	5,25	5,6	5,6	6,25	6,8	7,4
3	4,6	5	5,35	5,7	6,0	6,4	6,7	7,35	8,0
4	5,0	5,45	5,8	6,1	6,5	6,8	7,15	7,85	8,45

Агрегат разделения воздуха Г-6800 рассчитан на выдачу 99,95% азота и 92% кислорода, при этом в нижней колонне устанавливается давление 6,5 *ата*, а в верхней—1,4 *ата*.

По различным причинам за последние годы пришлось повысить давление в верхней колонне до 1,6—1,7 *ата*, не имея возможности по условиям механической прочности соответственно поднять давление в нижней колонне.

Оставляя неизменным давление в нижней колонне и повышая в то же время давление в верхней колонне, неизбежно при этом снизили и разность температур в конденсаторе из-за увеличения температуры кипения смеси кислорода и азота.

Агрегат Г-6800 был приспособлен для выдачи 98% кислорода путем отбора аргонной фракции.

Равновесная концентрация жидкой фазы при отборе 92% газообразного кислорода составляет 97,7%, а при отборе 98% кислорода 99,5%. Температура кипения смеси, состоящей из 97,7% кислорода и 2,3% азота при $P=1,4$ *ата*, равна 92,6°K, а температура кипения смеси, содержащей 99,5% кислорода и 0,5% азота при $P=1,7$ *ата*, равна 95°K.

Следовательно, снижение содержания азота и аргона в отводимом кислороде тоже неизбежно ведет к повышению температуры кипения жидкости в межтрубном пространстве конденсатора.

Таким образом, в случае отсутствия необходимой поверхности теплообмена конденсатора повышение давления в верхней колонне и увеличение концентрации отводимого кислорода должно

привести к уменьшению производительности агрегата Г-6800, что до сих пор не нашло должной оценки. Этим, вероятно, можно объяснить, что на некоторых заводах производительность агрегатов Г-6800 ниже проектной.

Выводы

1. Рассмотрены и подвергнуты анализу изменения, внесенные за последние годы в технологический режим агрегата разделения воздуха Г-6800.

2. Показано, что при отсутствии достаточной поверхности теплообмена конденсаторов эти изменения должны привести к снижению производительности агрегатов Г-6800.

Литература

1. И. И. Г е л ь п е р и н и др., Справочник по разделению газовых смесей методом глубокого охлаждения, Госхимиздат, 1953.
-

*Кандидат техн. наук Я. И. КИЛЬМАН, М. К. АВИЛОВА,
М. Н. АЛЕКСЕЕВА*

ВЫДЕЛЕНИЕ ИЗ РАСТВОРОВ ПРИМЕСЕЙ С ПОМОЩЬЮ ДИАММОНИЙФОСФАТА*

В одном из солевых производств после конверсии нитрат содержащих растворов углекислым аммонием оставались примеси солей магния, марганца и других в пределах их растворимости. Эти примеси затрудняли дальнейшую переработку этих растворов и оказывали отрицательное влияние на качество конечного продукта. В связи с этим возникла необходимость изыскать метод, обеспечивающий возможность максимального выделения упомянутых примесей. В технике и аналитической химии для выделения примесей, например магния, пользуются солями фосфорной кислоты.

Как известно, наиболее труднорастворимыми соединениями являются фосфаты, которые, кроме металла, содержат еще группу аммония, например NH_4MgPO_4 или NH_4MnPO_4 .

Для выделения примесей солей магния, марганца и других катионов из растворов аммиачной селитры было предложено применить фосфорнокислые соли.

Целью настоящей работы и явилось выяснение возможности перевода примесей, содержащихся в растворах аммиачной селитры (соли магния, кальция, марганца и др.), в труднорастворимые соединения с помощью фосфорнокислых солей и разработка условий выделения их.

Экспериментальная часть**

1. Методика работы

Методика проведения опытов по выделению примесей с помощью фосфорнокислых солей состояла в следующем.

К исходному раствору, содержащему небольшой избыток аммиака (1,0—1,5 г/л), при перемешивании добавляли различные

* Работа выполнена в порядке творческого содружества лабораторией ГИАП и НИО центральной химической лаборатории Днепропетровского азотно-тукового завода. В работе принимал участие М. А. Мининвич.

** В экспериментальной части работы в разное время принимали участие техник-лаборант В. Г. Юдович, инженер-исследователь В. А. Горилейченко, лаборант Н. И. Матухно.

количества фосфорнокислой соли (50 до 100% от стехиометрического). Количество необходимого осаждающего агента рассчитывалось по первоначальному содержанию солей магния в растворе в пересчете на MgO .

Осаждение фосфорнокислыми солями производили при комнатной температуре и продолжительности реакции 1—2 часа. Образовавшийся при этом труднорастворимый осадок отфильтровывали, и в растворе определяли содержание примесей. Содержание в растворах кальция в присутствии магния определяли титрованием перманганатом калия.

Анализ раствора на содержание магния в первых наших опытах производили весовым методом. Этот метод, как известно, сложный и длительный. Поэтому для анализа количества магния был применен ускоренный фотоколориметрический метод* определения магния в присутствии кальция и марганца.

Экспрессметод состоит в осаждении магния избытком титрованного раствора фосфата калия с последующим фотоколориметрическим определением этого избытка. Метод основан на реакции восстановления молибденовой кислоты в окисел молибдена, который окрашен в голубой цвет ($MoO_2 \cdot 4MoO_3$). Последний вступает в реакцию с фосфорной кислотой и дает в сильноокислой среде соединение ($MoO_2 \cdot 4MoO_3 \cdot H_3PO_4 \cdot 4H_2O$), окрашенное в яркий красный цвет.

Для проверки точности экспресс-метода нами проведены определения для сравнения данных, получаемых фотоколориметрическим и весовым методами. Результаты этих определений представлены в табл. 1.

Таблица 1

Сравнительные данные по определению магния фотоколориметрическим и весовым методами

Содержание окиси магния, %			Содержание окиси магния, %		
№ определе- ний	фотоколориметриче- ский метод	весовой метод	№ определе- ний	фотоколориметриче- ский метод	весовой метод
1	0,450	0,4508	3	0,147	0,1570
2	0,190	0,1905	4	0,049	0,0491

Как видно из приведенных данных, фотоколориметрический метод дает довольно сходимые результаты (за исключением 3-го определения). Поэтому мы остановились на этом методе определения магния.

* Разработан Научно-исследовательским институтом удобрений и инсектофунгицидов для определения Mg в исходном растворе нитратных солей.

2. Лабораторные опыты

Результаты серии опытов по выделению примесей из растворов аммиачной селитры двузамещенным фосфатом аммония представлены в табл. 2.

Таблица 2

Содержание примесей в растворах аммиачной селитры, обработанных $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$

№ опыта	Начальное содержание солей Mg, считая на MgO, %	Содержание солей магния, считая на MgO, после выделения примесей, %					
		Дозировка $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, % от стехиометрии					
		50	60	70	80	90	100
1	0,264	0,043	0,034	0,023	0,02	0,012	0,002
2	0,270	0,031	0,022	0,02	0,01	0,011	0,001
3	0,285	—	—	—	0,017	0,008	0,003
Среднее	0,273	0,037	0,028	0,022	0,016	0,01	0,002
Степень очистки, %	—	86,4	90,0	93,50	94,2	96,8	99,2

Из приведенных в табл. 2 данных следует, что при введении в раствор аммиачной селитры, содержащий примеси солей магния, марганца и других катионов, двузамещенного фосфорнокислого аммония в количестве от 50 до 90% от стехиометрического, в растворе остается 0,037—0,010% MgO.

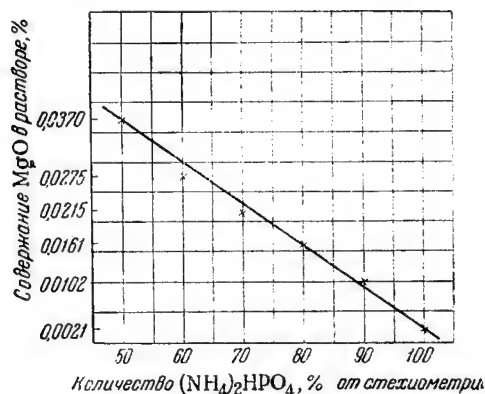


Рис. 1. Зависимость содержания солей Mg в растворе после очистки от осаждающего реагента.

от количества вводимого осаждающего реагента (график построен по средним значениям).

Как видно из графика, зависимость содержания солей магния от количества осаждающего реагента является линейной.

Таким образом, установлено, что при помощи фосфорнокислой соли можно достигнуть значительного снижения содержания примесей в растворах.

Практически для достижения высокой степени очистки достаточно ввести диаммонийфосфат в количестве 70—80% от стехиометрического (по отношению к первоначальному содержанию примесей в растворе).

На рис. 1 представлена зависимость содержания солей магния в растворе

Оптимальные условия выделения примесей

С целью выбора оптимальных условий выделения примесей был проведен ряд опытов по изучению влияния продолжительности реакции и количества осаждающего реагента, а также избытка аммиака на степень выделения примесей из растворов.

Кроме того, изучалась возможность применения в качестве осадителя различных фосфорнокислых солей как в растворе*, так и в виде кристаллов.

При проведении опытов по изучению влияния на степень очистки растворов времени и количества осадителя методика работы была такой же, как и в предыдущих опытах, но изменялось время осаждения. Последнее составляло 30 мин., 1 час и 24 часа. Полученные данные представлены в табл. 3 и на рис. 2.

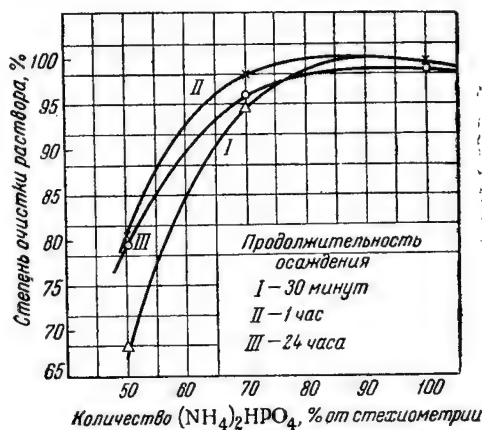


Рис. 2. Зависимость степени очистки от количества осаждающего реагента.

Таблица 3

Влияние времени осаждения на выделение примесей из растворов фосфорнокислыми солями

Дозировка (NH ₄) ₂ HPO ₄ , % от стехио- метрии	Содержание солей Mg в растворе (считая на MgO) после осаждения, %						Присутст- вие P ₂ O ₅ в растворе
	продолжительность осаждения						
	24 часа		1 час		30 мин.		
	MgO	степень очистки	MgO	степень очистки	MgO	степень очистки	
50	0,0627	79,3	0,057	80,3	0,09	67,8	Следы
70	0,0117	96,1	0,0047	98,3	0,015	94,6	»
100	0,003	99,0	0,001	99,6	0,0019	99,6	»
Начальное содержа- ние магния в растворе	0,303	—	0,290	—	0,280	—	—

* Для выделения примесей из растворов во всех наших опытах применялись 20%-ные растворы фосфорнокислых солей.

Как видно из данных табл. 3, продолжительность реакции при определенном количестве вводимого реагента мало влияет на степень выделения примесей из раствора аммиачной селитры.

Так, например, при введении диаммонийфосфата в количестве 50% по отношению к стехиометрическому и при продолжительности осаждения в одни сутки выделилось 79% примесей, а при продолжительности осаждения один час—80%.

При введении диаммонийфосфата в количестве 70% от стехиометрического и при продолжительности осаждения одни сутки выделилось 96% примесей, а за один час ~98%. В случае увеличения количества диаммонийфосфата до стехиометрического за то же время выделилось более 99% примесей.

Нужно отметить, что при введении в раствор определенного количества фосфорнокислой соли выделяется больше примесей, чем следовало ожидать (см. табл. 3). Этот факт можно объяснить совместным осаждением, наряду с фосфатами магния— MgNH_4PO_4 или MgHPO_4 , также двойных солей типа $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$.

Из полученных данных также видно, что при количестве диаммонийфосфата 70% от стехиометрического время осаждения лежит в пределах от 30 мин. до 1 часа.

Проведенные опыты по влиянию избытка аммиака на полноту осаждения при продолжительности реакции 1 час показали, что оптимальные условия выделения примесей с помощью диаммоний-фосфата соответствуют содержанию избытка аммиака 1—2 г/л.

Для получения сравнительных данных по выделению примесей были также проведены опыты по выделению примесей из растворов по методике количественного определения магния*. Опыты проводили следующим образом. К нейтрализованному раствору аммиачной селитры прибавляли концентрированную соляную кислоту и определенное количество двузамещенного фосфорнокислого аммония (из расчета 50, 70 и 100% от стехиометрии по отношению к первоначальному содержанию магния в исходном растворе). Далее к раствору медленно при непрерывном перемешивании прибавляли 25%-ный раствор аммиака до выделения осадка. Через час осадок отфильтровывали, а в фильтрате определяли содержание магния и избыток P_2O_5 (фотоколориметрически). Полученные данные приведены в табл. 4.

Из табл. 4 видно, что данные по выделению примесей из растворов с помощью фосфорнокислых солей по методике, принятой в наших исследованиях, почти не отличаются от таковых, полученных при проведении осаждения по методике количественного определения магния.

Так, при дозировке фосфорнокислых солей в количествах 70 и 100% от стехиометрического степень выделения примесей в обоих случаях одного и того же порядка.

* И. Кольтгоф, Е. Сендэл, Количественный анализ, Госхимиздат, 1948.

Таблица 4

Влияние условий осаждения на степень очистки растворов

Дозировка (NH ₄) ₂ HPO ₄ , % от стехиометрии	Содержание солей Mg, считая на MgO, %	Степень очистки, %	
	средние значения	при условиях, предусмотренных весовым методом	при оптимальных условиях осаждения
0	0,3	—	—
50	0,087	71,2	80,3
70	0,004	98,7	98,3
100	0,001	99,6	99,6

Из этого следует, что выбранные нами условия осаждения обеспечивают выделение из растворов аммиачной селитры порядка 98% примесей.

Влияние катионов NH₄⁺ и Na⁺ на степень выделения примесей

В данной серии опытов примеси осаждались диаммонийфосфатом и динатрийфосфатом.

Проведенными опытами установлено, что обе фосфорнокислые соли пригодны для выделения примесей из растворов. Несколько лучший результат получен при применении двузамещенного фосфата аммония (табл. 5).

Таблица 5

Сравнительные данные по выделению примесей фосфорнокислыми солями аммония и натрия

Осаждающий реагент	Концен- трация, %	Темпе- ратура осаждения, °C	Содержание солей Mg, считая, на MgO в рас- творе, %		Норма оса- ждающего реагента, % от сте- хиометрии	Степень очистки, %
			до осаждения	после осаждения		
Раствор (NH ₄) ₂ HPO ₄	20	20	0,33	0,025	70	92,4
Раствор Na ₂ HPO ₄	20	40	0,33	0,110	70	67,1
Кристаллический (NH ₄) ₂ HPO ₄	Соль	20	0,33	0,030	70	91,0

Как известно*, растворимость двузамещенного фосфата натрия меньше по сравнению с двузамещенным фосфатом аммония. Поэтому двузамещенный фосфат натрия должен вводиться в виде более разбавленного раствора.

* Краткий справочник химика, Госхимиздат, 1948.

Следовательно, в случае применения двузамещенного фосфата натрия, несомненно, будет иметь место увеличенный расход пара при последующей упарке.

Таким образом, для выделения примесей из растворов аммиачной селитры целесообразнее применять двузамещенный фосфат аммония.

Установлена также возможность применения двузамещенного фосфата аммония (в виде кристаллической соли) для выделения примесей, что, помимо экономии пара, должно упростить операцию осаждения.

3. Опыты, проведенные в промышленных условиях

Для выяснения возможности практического осуществления разработанного метода выделения из растворов примесей солей магния, марганца и других катионов при помощи диаммоний-фосфата в промышленных условиях были проведены заводские опыты на установке, принципиальная схема которой представлена на рис. 3.

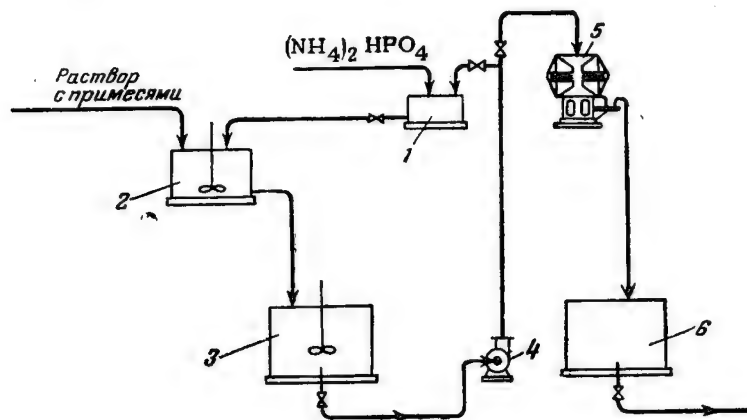


Рис. 3. Принципиальная схема выделения примесей из растворов с помощью $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$:

1—бачок для растворения $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$; 2—сборник с мешалкой—реактор; 3—промежуточный бак с мешалкой; 4—центробежный насос; 5—фильтр «Прокш»; 6—хранилище очищенных растворов.

В сборник с мешалкой (реактор) 2 поступал 50%-ный раствор аммиачной селитры, содержащий соли магния, марганца и другие примеси; туда же подавали раствор двузамещенного фосфата аммония по расчету (согласно предварительно произведенному анализу) в количестве 70% от стехиометрического (по отношению к первоначальному содержанию примесей в этом растворе). После перемешивания и некоторой выдержки раствор с образовавшимся осадком труднорастворимых фосфатов самотеком поступал

Таблица 6

Состав растворов аммиачной селитры до и после выделения примесей

До выделения примесей						После выделения примесей диаммонийфосфатом								
NH ₃ г/л	NH ₄ NO ₃ %	MgO г/л	Mn г/л	Cl' мг/л	SO ₄ ^{''} г/л	NH ₃ г/л	NH ₄ NO ₃ %	MgO г/л	Mn г/л	P ₂ O ₅ [*] мг/л	Cl' мг/л	P ₂ O ₅ [*] г/л	Окисляе- мость, считая на O ₂ мг/л	Степень выделения примесей %
1,77	48,2	8,03	0,0044	72	0,25	0,86	49,1	2,70	Следы	80	0,20	0,176	82,4	67,0
3,1	48,0	9,46	следы	68	—	0,62	49,6	2,92	»	68	0,36	0,007	80,0	69,5
2,0	49,2	7,1	»	76	0,59	0,36	51,8	2,40	»	72	0,51	0,015	84,0	66,9
2,8	53,4	10,0	»	62	—	0,70	55,0	2,20	»	76	0,45	0,014	73,6	78,0
Среднее														
2,42	49,7	8,65	0,0011	69,5	0,42	0,63	51,37	2,55	»	74	0,38	0,053	80,0	71,0

* Присутствие P₂O₅ в растворе после выделения примесей объясняется частыми неполадками при фильтрации на фильтрах системы «Прокш», что говорит о непригодности фильтров данной конструкции для подобного рода процесса.

в промежуточный бак с мешалкой 3, откуда насосом 4 подавался на фильтр «Прокш» 5.

Отфильтрованный раствор по отдельной линии направляли в хранилище 6 смежного цеха для переработки в готовый продукт.

Растворы аммиачной селитры (до и после выделения примесей) анализировались на содержание суммы солей магния и кальция*. P_2O_5 , Mn , Cl' и SO_4 .

Результаты опытов, проведенных в промышленных условиях, представлены в табл. 6.

Из данных табл. 6 видно, что при наличии в 50 %-ном растворе аммиачной селитры солей магния в количестве 8,65 г/л (считая на MgO), в готовом продукте (получаемом из упомянутых растворов) будет содержаться примерно 5—5,5 % магния в пересчете на нитрат магния.

Как известно, содержание такого значительного количества азотнокислого магния в продукте ухудшает его физические свойства и повышает гигроскопичность соли.

Такой продукт очень влажен, теряет сыпучесть и содержит значительное количество плотного остатка (табл. 7).

Таблица 7

Анализ готового продукта и температуры его разложения

До выделения примесей				После выделения примесей диаммонийфосфатом			
основное вещество NH_4NO_3 , %	плотный прокаленный остаток, %	влажность, %	температура разложения, °C	основное вещество NH_4NO_3 , %	плотный прокаленный остаток, %	влажность, %	температура разложения, °C
96,90	1,95	2,05	214	98,4	1,11	—	206
96,95	1,73	2,2	213	98,6	1,38	1,5	212
96,94	1,58	2,04	216	97,6	1,19	1,15	217
96,40	2,48	1,85	216	97,5	1,23	1,34	215
—	—	—	—	98,2	1,15	1,10	—
Среднее 96,8	1,94	2,04	215	98,1	1,20	1,15	212,5

Следует также указать, что повышенное содержание магния в исходных растворах не позволяет получить высококонцентрированный плав аммиачной селитры и понижает температуру его кристаллизации. Последнее обстоятельство очень важно в условиях работы грануляционных башен.

На основании данных, полученных в промышленных условиях, можно сделать вывод, что при соответствующей обработке растворов аммиачной селитры диаммонийфосфатом (в количестве 70 % от стехиометрического) выделяется в среднем до 70 % примесей.

* Определение содержания суммы солей магния и кальция при проведении промышленных опытов производили ускоренным комплексометрическим методом—титрованием трилоном «Б» в присутствии индикатора хромчерного ЕТ-00.

При этом содержание основного вещества в готовом продукте увеличивается от 96,8 до 98,1 % и выше, а количество плотного прокаленного остатка и влаги снижается примерно на 35—40 %.

В этих условиях суммарное содержание солей магния и кальция в готовом продукте в пересчете на $Mg(NO_3)_2$ составляет только 1,0—1,47 %, т. е. снижается в 4—5 раз.

Окисляемость аммиачной селитры после выделения примесей, а также ее температура разложения не выходят за пределы допустимых норм.

Таким образом, метод выделения примесей из растворов диаммонийфосфатом позволяет улучшить качество готового продукта.

Удельный расход диаммонийфосфата, считая на 1 кг MgO , содержащегося в растворах, подлежащих очистке, составляет 2,3 кг/кг или в пересчете на P_2O_5 —1,24 кг/кг.

При этом на каждый килограмм израсходованного диаммонийфосфата получается дополнительно 1,126 кг аммиачной селитры.

Шлам, полученный в результате выделения примесей при помощи диаммонийфосфата (табл. 8), представляет собой, главным образом, магнийаммонийфосфат и может быть применен в качестве минерального удобрения.

Таблица 8

Состав шлама, полученного после выделения примесей
($(NH_4)_2HPO_4$ (%))

MgO	CaO	P_2O_5	Mn	Общий N ₂ , %	Плотный прокаленный остаток	R_2O_3	SiO ₂
11,41	—	19,5	0,01	10,2	31,13	—	0,05

Количество образующегося шлама эквивалентно расходу диаммонийфосфата.

Выводы

1. Разработан метод выделения из растворов аммиачной селитры малых количеств примесей (солей магния, марганца и др.) при помощи двузамещенного фосфата аммония. При этом можно достигнуть значительного снижения (вплоть до следов) содержания примесей.

2. Осаждение примесей должно производиться в аммиачной среде при содержании свободного аммиака 1,5—2,0 г/л.

3. Количество выделенных примесей с помощью фосфорнокислых солей находится в прямой зависимости от количества осаждающего реагента. В промышленных условиях при расходе диаммонийфосфата в количестве 70 % от стехиометрического (по отношению к первоначальному содержанию примесей в растворе) выделяется более 70 % примесей. На каждый килограмм

израсходованного диаммонийфосфата дополнительно получается 1,126 кг аммиачной селитры.

4. Шлам, полученный в результате выделения примесей диаммонийфосфатом, представляет собой в основном магнийаммонийфосфат и является ценным фосфорно-азотным удобрением, содержащим около 20 % P_2O_5 , 10 % связанного азота, а также магний и марганец, необходимые для питания растений.

VII. ЭЛЕКТРОХИМИЯ И КОРРОЗИЯ

Кандидаты хим. наук А. И. КРАСИЛЬЩИКОВ, Л. М. ВОЛЧКОВА

О МЕХАНИЗМЕ АНОДНОГО ВЫДЕЛЕНИЯ КИСЛОРОДА

По вопросу анодного выделения кислорода имеется сравнительно немного надежных данных. Это обстоятельство в значительной степени объясняется трудностью экспериментального исследования процесса и, как следствие этого, существенными расхождениями между данными различных авторов. Следует подчеркнуть также и ограниченный выбор возможных объектов исследования, так как лишь немногие металлы и далеко не во всех растворах оказываются достаточно устойчивыми при анодной поляризации.

Как правило, выделению кислорода сопутствует образование высших окислов анодного металла. Это обстоятельство отметил еще Н. П. Слугинов¹. По вопросу о механизме анодного выделения кислорода следует упомянуть господствовавшую долгое время теорию Ферстера, согласно которой выделение кислорода происходит в результате распада высших окислов, образующихся на аноде, причем перенапряжение связано с тем, что распад протекает медленно². В дальнейшем разбирались и другие возможные схемы анодного выделения кислорода³, однако в этих работах отсутствовал как количественный анализ данных по выделению кислорода, так и разбор возможных лимитирующих стадий, и поэтому вопрос о механизме процесса оставался открытым. Многочисленные экспериментальные данные имеются по анодному выделению кислорода на гладкой платине. Переходим к краткому разбору этих данных.

Е. Шпитальский и В. Пичета⁴ обнаружили, что при анодной поляризации платины в растворах серной кислоты сначала происходит образование твердых растворов атомарного кислорода в платине, после чего начинается выделение кислорода на поверхности электрода.

Позднее В. В. Пичета⁵ показал, что анодная поляризация платины протекает в две стадии, причем вначале происходит окисление электрода, а затем выделение кислорода.

Н. А. Изгарышев и Степанов⁶ нашли, что выделению кислорода на платине предшествуют сложные процессы окисления поверхности электрода, причем некоторые анионы, например ион фтора, могут непосредственно влиять на величину перенапряжения кислорода.

В. А. Ройтер и Р. Б. Ямпольская⁷ исследовали выделение кислорода на гладкой платине в 0,1 н. растворе серной кислоты и показали, что коэффициент перед логарифмом плотности тока имеет значение, равное $\frac{2RT}{F}$. На этом основании авторы приходят к выводу, что в лимитирующей стадии разряда принимает участие лишь один электрон.

Аналогичное значение коэффициента наклона для растворов серной кислоты подтверждают данные других авторов. При этом значение $b = \frac{2RT}{F}$ сохраняется также для очень разбавленных щелочных растворов. Напротив, с повышением pH раствора коэффициент наклона уменьшается. В растворах серной кислоты перенапряжение не зависит от pH, а в растворах едкого натра перенапряжение уменьшается по мере увеличения концентрации щелочи⁸.

Обстоятельное исследование процесса анодного выделения кислорода на платине принадлежит Н. А. Федотову⁹. В этой работе дается также подробный критический разбор данных других авторов. Н. А. Федотов показал, что величина перенапряжения и наблюдаемые значения коэффициента наклона сильно зависят от степени предварительного окисления электрода. Естественно, что это обстоятельство в большой степени затрудняет истолкование имеющихся экспериментальных данных.

В. И. Веселовский и В. И. Гинзбург¹⁰ указали на возможность заключений о механизме анодного выделения кислорода на основании исследования фотоэлектрохимического протекания процесса. При этом авторы показывают, что в 1 н. растворе серной кислоты скорость выделения кислорода лимитируется на свинце стадией электрохимического разряда, а на платине — одной из промежуточных электродных реакций. Н. А. Федотов⁹ выдвигает возможное предположение о том, что выделение кислорода на платине лимитируется взаимодействием атомов кислорода, образующихся при разряде, с кислородными атомами, находящимися в окисном слое.

При осциллографических измерениях Ц. И. Залкинд и Б. В. Эршлера¹¹ было обнаружено тормозящее действие окисного слоя на процесс электрохимического выделения кислорода. Однако это действие быстро уменьшается, начиная с первых мгновений существования окисла и по мере его старения и перерождения, в результате которого поверхностный окисел постепенно приближается по своим свойствам к фазовому.

А. Д. Обручева¹² отмечает, что в процессе окисления платины, наряду с кислородом на поверхности, можно обнаружить также и кислород, проникший в глубь металла.

При адсорбции кислорода на поверхности платины следует учитывать влияние посторонних анионов. Так, например, по измерениям Б. В. Эршлера¹³ ион хлора препятствует адсорбции кислорода на платине.

В. И. Нестерова и А. Н. Фрумкин¹⁴ указывают, что адсорбция кислорода на платине представляет медленно протекающий процесс. Одновременно происходит постепенное увеличение прочности связи адсорбированного кислорода. При этом поверхность электрода не может придти в равновесие с газообразным кислородом и, как следствие этого, не может установиться равновесный потенциал кислородного электрода. Следует также отметить, что прочность связи кислорода с платиной возрастает с повышением температуры.

Т. В. Калиш и Р. Х. Бурштейн^{15, 16, 17} приходят к выводу, что при окислении платины значительное количество кислорода проникает в глубь металла, особенно при высоких температурах. В то же время диффузия кислорода из глубоких слоев металла к поверхности происходит весьма медленно. Также медленно происходит удаление поглощенного кислорода посредством катодной обработки электрода.

Следует отметить, что другие анодные материалы с высоким кислородным перенапряжением—золото, палладий, уголь—дают еще более сложную картину анодной поляризации, чем платина. Повидимому, упомянутое выше влияние поверхностных окислов переменного состава на протекание анодного процесса и определяет трудности, связанные с исследованием анодного выделения кислорода на металлах с высоким кислородным перенапряжением.

Проанализировав имеющиеся данные, а также результаты собственных опытов по анодному выделению кислорода на платине и золоте, мы пришли к выводу, что процесс выделения кислорода более целесообразно исследовать в первую очередь на металлах с низким кислородным перенапряжением.

Особенно целесообразным казалось исследование кислородного перенапряжения на никеле в щелочных растворах, поскольку никель в качестве анода в щелочи отличается низким кислородным перенапряжением и в то же время высокой коррозионной устойчивостью.

Анодная поляризация никеля в щелочных растворах была исследована рядом авторов^{2, 18, 19}. Однако эти исследования носили скорее качественный характер и не привели к установлению какой-либо обоснованной кинетической схемы выделения кислорода.

Поэтому мы предприняли специальное исследование вопроса об анодном выделении кислорода на никеле в щелочных растворах. Краткое изложение этих исследований, а также механизм процесса, предложенный на основании полученных данных, были нами впервые опубликованы в 1949 г.^{20, 21}

Опыты по анодному выделению кислорода на никеле были проведены в растворах едкого кали различной концентрации, от 0,01 н. до 5 н. при температуре 20, 80 и 95°. Полученные данные можно представить в виде уравнения, выражающего эксперимен-

тально найденную зависимость потенциала электрода от плотности тока и от концентрации щелочи:

$$\varphi = \text{const} + 0,70 \frac{RT}{F} \ln i - 1,74 \frac{RT}{F} \ln (\text{OH}') \quad (1)$$

Это уравнение оказалось справедливым в чистых растворах вплоть до плотностей тока порядка $0,01-0,05 \text{ а/см}^2$.

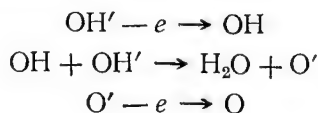
Кривые анодной поляризации, а также кривые анодного заряжения для никеля в щелочи при 80° в атмосфере водорода, показали, что первоначальным процессом является ионизация водорода. При значении потенциала $+0,18 \text{ в}$ в 5 н. растворе и $+0,07 \text{ в}$ в 0,1 н. растворе щелочи начинается процесс окисления никеля и образования $\text{Ni}(\text{OH})_2$. Действительно, для щелочного раствора равновесный потенциал $\text{Ni}-\text{Ni}(\text{OH})_2$ против водородного электрода в том же растворе равен $+0,15 \text{ в}$, что достаточно близко к указанным выше величинам²².

При дальнейшей поляризации происходит окисление $\text{Ni}(\text{OH})_2$ до Ni_2O_3 , и потенциал электрода переходит в область более высоких значений, вплоть до $+1,34 \text{ в}$ в 5 н. и $+1,41 \text{ в}$ в 0,1 н. растворе щелочи, после чего начинается выделение кислорода. Следует отметить, что потенциал равновесия $\text{Ni}(\text{OH})_2-\text{Ni}_2\text{O}_3$ на никеле в щелочи против водородного электрода в том же растворе составляет $+1,37 \text{ в}$ ²³, что весьма близко к указанным выше величинам.

Таким образом, анодное выделение кислорода на никеле в щелочи происходит на поверхности окисла, весьма близкого по составу к Ni_2O_3 .

Переходим к более детальному рассмотрению уравнения (1) и возможному объяснению этого уравнения.

Механизм выделения кислорода в щелочном растворе может быть представлен в виде следующей схемы, предусматривающей участие адсорбированного радикала гидроксила:



Истолкование уравнения (1), полученного экспериментальным путем для небольших плотностей тока, было достигнуто при допущении, что лимитирующей является вторая электрохимическая стадия процесса, т. е. разряд кислородных ионов $\text{O}'-e \rightarrow \text{O}$. При этом после выполнения всех необходимых расчетов получаем следующее уравнение для потенциала электрода:

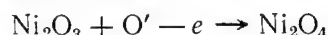
$$\varphi = \text{const} + \frac{2}{3} \frac{RT}{F} \ln i - \frac{4}{3} \frac{RT}{F} \ln [\text{OH}'] \quad (2)$$

или, что то же самое:

$$\varphi = \text{const} + 0,67 \frac{RT}{F} \ln i - 1,33 \frac{RT}{F} \ln [\text{OH}'] \quad (2a)$$

Достаточно близкое совпадение теоретического уравнения (2а) и экспериментального уравнения (1) подтверждают правильность сделанного предположения. Некоторое расхождение заключается в том, что в уравнении (1) коэффициент перед $\ln [\text{ОН}']$ равен 1,74, а в уравнении (2а) он равен 1,33. Это небольшое расхождение можно объяснить проще всего влиянием концентрации гидроксильных ионов на каталитические свойства поверхностного окисла никеля. Действительно, подобное влияние могло бы вызвать некоторое непостоянство в величине const в уравнениях (2) и (2а) и проявиться в виде кажущегося изменения коэффициента перед логарифмом концентрации гидроксильных ионов.

Представление о том, что поверхностный окисел никеля не изменяется под влиянием образующегося при разряде атомарного кислорода, является мало вероятным. Поэтому можно сделать дальнейшее предположение о том, что разряжающийся ион кислорода реагирует с поверхностным окислом, на котором происходит разряд, например, по схеме



и что вся эта суммарная стадия и является замедленной стадией анодного процесса. Распад окисла высшей валентности должен при этом приводить к быстро устанавливающемуся равновесию. Такое предположение было нами высказано дополнительно в одной из последующих работ²⁴ и развито более подробно впоследствии²⁵.

Отметим, что, согласно экспериментальным данным Т. И. Борисовой²⁶, выделение кислорода на никеле в щелочи происходит одновременно с окислением никелевого электрода и, таким образом, связано с образованием и распадом высших кислородных соединений.

Высказанное дополнительное предположение формально ничего не должно изменить в рассмотренной выше кинетической схеме. Отличие от известной схемы Ферстера² при этом заключается в том, что скорость процесса определяется не распадом, а образованием высшего окисла и что это образование связано с электрохимическим разрядом иона кислорода. Наиболее же существенное отличие заключается в том, что предложенная нами схема предусматривает промежуточное участие кислородсодержащих радикалов в общем процессе анодного выделения кислорода.

На первый взгляд может показаться удивительным то обстоятельство, что ион O' разряжается медленнее, чем относительно более устойчивый ион $\text{ОН}'$. Это обстоятельство следует объяснить влиянием поверхности электрода и различием в прочности адсорбционной связи обоих ионов.

Отметим, что в наших опытах по анодному выделению кислорода на никеле при более высоких плотностях тока наблюдалось отклонение от выведенных в этой главе уравнений для потенциала электрода, причем наклон кривых начинал увеличиваться.

После опубликования предложенной нами кинетической схемы анодного выделения кислорода на никеле в щелочи появились новые работы, посвященные этому же вопросу.

В. Н. Фисейский и Я. И. Турьян²⁷ исследовали выделение кислорода на никеле в щелочи вплоть до больших плотностей тока ($0,3 \text{ а/см}^2$). Они в основном подтвердили обнаруженные нами при небольших плотностях тока значения коэффициента перед логарифмом плотности тока и принимают, что в этой области лимитирующим является не процесс разложения перекиси никеля, как полагал Ферстер, а процесс ее образования.

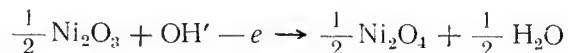
Эти исследователи подробно останавливаются на вопросе значительного увеличения коэффициента перед логарифмом плотности тока, приблизительно до значения $\frac{3RT}{F}$, в области высоких плотностей тока и принимают, что в этой области лимитирующим процессом является разряд гидроксильных ионов. Указанные авторы принимают, что изменение кинетических свойств электрода в различных областях связано с увеличением степени его покрытия высшим окислом никеля по мере увеличения плотности тока.

В работе Л. М. Елиной²⁸ также было исследовано анодное выделение кислорода на никеле в щелочи. Согласно данным этой работы коэффициент перед логарифмом плотности тока при плотностях тока до $3 \cdot 10^{-3} \text{ а/см}^2$ имеет значение $b = 0,033—0,042$, что удовлетворительно согласуется с нашими данными. Для более высоких плотностей тока Л. М. Елина дает значение коэффициента $b = 0,094—0,104$.

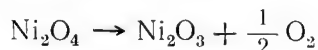
На основании данных по измерению емкости Л. М. Елина приходит к выводу, что выделение кислорода на никеле связано с дальнейшим окислением Ni_2O_3 до Ni_2O_4 или до $\text{Ni}_2\text{O}_3(\text{O})$.

Согласно представлениям, изложенным в работе Л. М. Елиной, процесс выделения кислорода происходит в две стадии:

1. Окисление Ni_2O_3 по уравнению



2. Распад Ni_2O_4 по уравнению



При этом предполагается, что при небольших плотностях тока лимитирующей является скорость распада Ni_2O_4 . По мере возрастания потенциала электрода плотность тока, а следовательно, и скорость распада двуокиси никеля возрастает и, наконец, становится больше, чем скорость ее образования. Поэтому при высоких плотностях тока лимитирующей становится первая стадия процесса, т. е. разряд гидроксильных ионов и образование высшего окисла никеля.

На основании схемы Л. М. Елиной, при небольших плотностях тока справедливым является уравнение

$$\varphi = \text{const} + \frac{RT}{2F} \ln i - \frac{RT}{F} \ln [\text{OH}'] \quad (3)$$

Следует отметить, что уравнение (3) сравнительно незначительно отличается от уравнения (2), вытекающего из предложенной нами кинетической схемы процесса.

Коэффициент перед логарифмом плотности тока по нашей схеме равен $\frac{2}{3} \cdot \frac{RT}{F}$, а по схеме Л. М. Елиной он равен $\frac{1}{2} \cdot \frac{RT}{F}$. Обе эти величины близки друг к другу и достаточно согласуются с имеющимися опытными данными. Расхождение в зависимости потенциала от концентрации гидроксильных ионов также невелико и, вероятно, обусловлено различием в примененной экспериментальной методике. В работе Л. М. Елиной, а также в последующей работе Л. М. Елиной, Т. И. Борисовой и Ц. И. Залкинд²⁹ снятию поляризационной кривой предшествовала обработка электрода в течение примерно 2 час. анодным током высокой плотности, равной $0,1 \text{ а/см}^2$, тогда как в наших опытах подобная предварительная обработка электрода отсутствовала, а применявшиеся при работе плотности тока были относительно невелики. Вероятно, в этом случае также сказывалась зависимость каталитических свойств электрода от состояния покрывающего его поверхностного окисла.

Несколько ниже нами описываются опыты по выделению кислорода на никеле в щелочи; опыты проведены в особых условиях, подобранных так, чтобы избежать образования высших окислов никеля на электроде. Эти опыты являются доводом в пользу такой схемы, в которой промежуточным кислородсодержащим радикалам отводится основная, а высшим окислам никеля—только второстепенная роль в процессе выделения кислорода.

П. Д. Луковцев исследовал анодное выделение кислорода на никелевом и на окисно-никелевом электродах в щелочи при различных значениях плотности тока и различных степенях окисления электрода^{30, 31}. На гладком никелевом электроде при небольшой плотности тока коэффициент перед логарифмом плотности тока принимает значения в пределах $0,034—0,042$, что находится в хорошем соответствии с нашими экспериментальными данными. П. Д. Луковцев подтверждает принятую нами схему анодного выделения кислорода на никеле при небольших плотностях тока, согласно которой лимитирующей является стадия перехода к аноду второго электрона из числа двух электронов, участвующих в процессе образования атома кислорода.

Согласно П. Д. Луковцеву, по мере увеличения степени окисления электрода лимитирующая стадия процесса меняется. На полностью заряженном окисно-никелевом электроде и на гладком никелевом электроде при больших плотностях тока лимити-

тирующей является первая электрохимическая стадия процесса, т. е. разряд гидроксильных ионов. В этом случае потенциал электрода определяется уравнением

$$\varphi = \text{const} + \frac{2RT}{F} \ln i - \frac{2RT}{F} \ln [\text{OH}'] \quad (4)$$

Таким образом, изменение состава и свойств поверхностного окисла обуславливает также и изменение лимитирующей стадии протекающего электродного процесса.

Следовало проверить установленный выше для щелочных растворов механизм анодного выделения кислорода на никеле также и на других металлах с низким кислородным перенапряжением.

По электрохимическим свойствам ближайшим аналогом никеля является кобальт. В литературе описано поведение кобальтового анода в щелочных растворах¹⁸, но эти опыты не привели к установлению механизма выделения кислорода. Обобщение электрохимических свойств кобальтового электрода дал А. М. Муртазаев³².

Опыты по анодному выделению кислорода на кобальте были нами проведены совместно с Л. Г. Антоновой²⁵ в растворах калиевой щелочи различной концентрации при 20 и 80°.

Переходим к описанию полученных результатов.

Отличие кобальта от никеля заключается в том, что в случае кобальта пассивация наступает при более высоких значениях плотности тока; при малой плотности тока кобальт оказывается неустойчивым, в особенности при высоких концентрациях щелочи.

При значениях плотности тока, соответствующих выделению кислорода, поведение кобальта аналогично поведению никеля. Полученные экспериментальные данные можно представить в виде следующего уравнения для потенциала электрода:

$$\varphi = \text{const} + 0,68 \frac{RT}{F} \ln i - 1,70 \frac{RT}{F} \ln [\text{OH}'] \quad (5)$$

Это уравнение весьма близко по своему виду к описанному выше экспериментальному уравнению (1) для никеля.

Согласно осциллографическим измерениям кобальт при анодной поляризации в щелочном растворе дает три степени окисления: CoO , Co_2O_3 и CoO_2 . При этом переход Co_2O_3 в CoO_2 предшествует началу выделения кислорода³³. Что же касается кинетики самого процесса, то аналогия в выделении кислорода на кобальте и никеле, по крайней мере при небольших плотностях тока, является весьма глубокой.

Повидимому, механизм процесса выделения кислорода, установленный выше для никеля в щелочи, может быть распространен при небольших плотностях тока также и на кобальт.

Следует отметить, что установленный выше для небольших плотностей тока механизм выделения кислорода на никеле в ще-

лочи сохраняется также и для сплавов никеля и железа с высоким содержанием никеля.

Определение коэффициента перед логарифмом плотности тока на поляризационных кривых для сплава с 46% никеля в области выделения кислорода в 5 н. и 0,1 н. растворах едкого кали при 80° показывает, что значение этого коэффициента равно около $0,70 \frac{RT}{F}$. Зависимость потенциала от логарифма концентрации гидроксильных ионов, судя по этим двум концентрациям, близка к величине $1,70 \frac{RT}{F}$. Обе эти величины весьма близки к тем, которые выше были установлены при небольших плотностях тока для никеля и кобальта.

Повидимому, при достаточно высоком содержании никеля в сплаве с железом этот сплав приобретает решетку и свойства никеля.

Представлялось весьма интересным проверить данные, полученные для анодного выделения кислорода на никеле и кобальте, также и для железа. Опыты по анодной поляризации железа в щелочных растворах были нами проведены совместно с И. А. Шварц³⁴.

Для анодного выделения кислорода на железе в щелочных растворах при небольших плотностях тока получаются значения коэффициента перед логарифмом плотности тока, весьма близкие к величине $b = \frac{2}{3} \cdot \frac{RT}{F}$. Весьма близкие значения этой величины для выделения кислорода в щелочи на чистом железе дает Л. М. Елина²⁸, а для выделения кислорода на окисленном железе—Л. В. Ванюкова³⁵.

К сожалению, сравнительно небольшая область концентраций щелочи [0,025—0,56 н.], в которой электрод оставался устойчивым, не позволила определить с достаточной степенью точности зависимость между потенциалом электрода и концентрацией щелочи. Тем не менее одинаковое значение коэффициента наклона поляризационных кривых для железа, никеля и кобальта позволяет высказать предположение, что механизм выделения кислорода на железе в щелочи имеет много общего с механизмом выделения кислорода в щелочи на никеле и кобальте.

Как уже было указано выше, в литературе долгое время господствовала теория Ферстера², согласно которой выделение кислорода происходит в результате распада высших окислов, образующихся на аноде, причем принималось, что перенапряжение связано с медленностью этого распада.

В противовес теории Ферстера нами впервые была предложена и количественно обоснована иная точка зрения^{20,36}. Согласно этой точке зрения образование высших окислов на аноде является процессом вторичным, обусловленным окисляющим действием атомного кислорода. Обязательной промежуточной

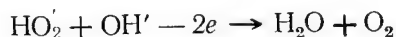
стадией при обычном анодном выделении кислорода по предложенной нами схеме, независимо от плотности тока, является образование адсорбированных на поверхности электрода радикалов гидроксила. В этом обстоятельстве заключается наиболее существенное отличие указанной схемы выделения кислорода от иных кинетических схем.

Следует отметить, что промежуточное образование радикалов гидроксила составляет также существенное отличие предложенной схемы анодного выделения кислорода от процесса катодного его восстановления. Действительно ^{36, 37, 38, 39}, катодный процесс кислородного электрода на благородных металлах связан с восстановлением молекулярного кислорода и промежуточным образованием радикалов пергидроксила.

Представлялось весьма интересным исследовать анодное выделение кислорода не из гидроксильных ионов, а из пергидроксильных ионов и тем самым воспроизвести в обратном порядке процесс восстановления молекулярного кислорода. Особое значение подобных опытов заключается, в частности, в том, что потенциал равновесия кислорода с ионом перекиси водорода значительно ниже, чем обычный равновесный потенциал кислородного электрода. Таким образом возможно осуществить анодное выделение кислорода, например, на никелевом электроде при таких значениях потенциала, при которых образование высших окислов никеля еще не имеет места.

Такое исследование анодного выделения кислорода за счет окисления пергидроксил-ионов на никелевом электроде было нами выполнено совместно с Л. Г. Антоновой⁴⁰. Опыты проводились в растворах едкого кали различной концентрации с добавками перекиси водорода.

Видимое выделение пузырьков кислорода в присутствии перекиси начинается примерно при тех же плотностях тока, что и в отсутствие перекиси; однако потенциал выделения в первом случае примерно на 0,6 в менее положителен, чем во втором. Выделение кислорода идет по общей схеме



Проведенные опыты показывают, что процесс окисления перекиси водорода в щелочи связан с заметным перенапряжением, которое, например, в случае 1 н. щелочи и плотности тока $1 \text{ } \mu\text{a}/\text{cm}^2$ для 0,003 н. перекиси равно около 80 мв и для 0,03 н. перекиси — около 110 мв.

В области значений потенциала анодного окисления перекиси водорода порядка +0,9 в против раствора щелочи равной концентрации никелевый электрод покрыт окислом $\text{Ni}(\text{OH})_2$. В этой области потенциала образование высших окислов никеля является весьма мало вероятным. Образование даже обычного окисла Ni_2O_3 начинается при более высоких значениях потенциала — около +1,37 в.

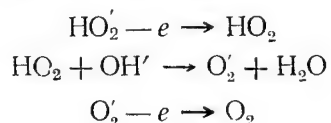
Проведенные опыты подтверждают высказанную нами мысль о том, что анодное выделение кислорода принципиально не требует обязательного наличия высших окислов. Образование этих окислов является вторичным процессом, связанным с окисляющим действием атомного кислорода. При окислении перекиси водорода кислород выделяется непосредственно в молекулярной форме и оказывает на поверхность электрода гораздо менее активное действие.

В опытах Т. Н. Белиной⁴¹, выполненных в нашей лаборатории, было показано, что анодное окисление перекиси водорода в щелочи на серебре протекает в интервале значений потенциала от +0,9 до 1,0 в. При этом поверхность серебра свободна от каких-либо фазовых окислов. Первый фазовый окисел серебра Ag_2O образуется при более высоком значении потенциала—около +1,16 в.

Из этих опытов следует, что анодное выделение молекулярного кислорода возможно даже на металлической поверхности, свободной от фазовых окислов.

Таким образом, для анодного выделения кислорода принципиально необходимо наличие лишь адсорбционных, но не фазовых окислов.

Более детальный разбор данных по анодному окислению перекиси водорода на никеле показал, что процесс идет по схеме:



Этот процесс связан, таким образом, с промежуточным участием радикала пергидроксила.

Изложенные выше факты подтверждают представление о том, что при анодном выделении кислорода промежуточное образование или исчезновение адсорбированных радикалов является первичным процессом, а образование или исчезновение тех или иных фазовых окислов является лишь вторичным процессом.

Однако образующиеся на электроде окислы могут оказывать существенное каталитическое влияние на кинетику протекающей электродной реакции, а изменение состава поверхностного окисла может обусловить изменение лимитирующей стадии процесса.

Выводы

1. Изложено современное состояние вопроса о механизме анодного выделения кислорода и рассмотрены работы различных авторов по этому вопросу, выполненные в течение последних лет.
2. Установлено сильное влияние каталитических свойств поверхности электрода на протекание процесса.

3. Лимитирующая стадия анодного выделения кислорода на никеле в щелочи изменяется при переходе от малых плотностей тока к большим в связи с изменением степени окисления поверхности электрода.

4. Разобраны различные описанные в литературе кинетические схемы процесса.

5. Обосновывается предположение об участии кислородных радикалов и ионов в процессе анодного выделения кислорода.

Литература

1. Н. П. Слугинов, Теория электролиза, 1881.
2. F. Foerster, Z. Electrochem., **13**, 414 (1907); Z. phys. Chem., **69**, 236 (1909).
3. S. Glasston, A. Hickling, Chem. Rev., **25**, 407 (1939).
4. Е. Шпитальский, В. Пичета, ЖРФХО, часть химическая, **60**, 1351 (1928).
5. В. В. Пичета, ЖОХ, **1**, 377 (1931).
6. Н. Изгарышев, Д. Степанов, Z. Elektrochem., **30**, 138 (1924).
7. В. А. Ройтер, Р. Б. Ямпольская, ЖФХ, **9**, 763 (1937).
8. F. P. Bowden, Proc. Roy. Soc., **A126**, 107 (1929); F. P. Bowden, A. N. Agar, Ann. Rep. Chem. Soc., **35**, 90 (1938); H. P. Stout, Disc. Farad. Soc., № 1, 246 (1947).
9. Н. А. Федотов, Диссертация, Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л. Я. Карпова, 1940.
10. В. И. Гинзбург, В. И. Веселовский, ЖФХ, **24**, 366 (1950).
11. Ц. И. Залкинд, Б. В. Эршлер, ЖФХ, **25**, 565 (1951).
12. А. Д. Обручева, ЖФХ, **26**, 1448 (1952).
13. Б. В. Эршлер, Труды 2-й конференции по коррозии металлов, Изд. АН СССР, **2**, 52 (1943).
14. В. И. Нестерова, А. Н. Фрумкин, ЖФХ, **26**, 1178 (1952).
15. Т. В. Калиш, Р. Х. Бурштейн, ДАН СССР, **18**, 1093 (1951).
16. Т. В. Калиш, Р. Х. Бурштейн, Труды Совещания по электрохимии, Изд. АН СССР, 1953, стр. 863.
17. Т. В. Калиш, Р. Х. Бурштейн, ДАН СССР, **88**, 863 (1953).
18. G. Grube, Z. Elektrochem., **33**, 389 (1927); **44**, 353 (1938).
19. A. Hickling, S. Hill, Disc. Farad. Soc., № 1, 236, 254 (1947); Trans. Farad. Soc., **46**, 550 (1950).
20. Л. М. Волчкова, А. И. Красильщиков, ЖФХ, **23**, 441 (1949).
21. Л. М. Волчкова, Л. Г. Антонова, А. И. Красильщиков, ЖФХ, **23**, 714 (1949).
22. W. M. Latimer, The oxidation states of the elements and their potentials in aqueous solutions, New York, 1938.
23. A. Hickling, J. E. Spice, Trans. Farad. Soc., **43**, 762 (1947).
24. А. И. Красильщиков, Рефераты докладов на совещании по электрохимии, Изд. АН СССР, 1950, стр. 26.
25. Л. М. Волчкова, А. И. Красильщиков, Л. Г. Антонова, Труды ГИАП, вып. 1, Госхимиздат, 1953, стр. 222.
26. Т. И. Борисова, Труды Совещания по электрохимии, Изд. АН СССР, 1953, стр. 386.
27. В. Н. Фисейский, Я. И. Турьян, ЖФХ, **24**, 567 (1950).
28. Л. М. Елина, Диссертация, Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л. Я. Карпова, 1951.
29. Л. М. Елина, Т. И. Борисова, Ц. И. Залкинд, ЖФХ, **28**, 785 (1954).
30. П. Д. Луковцев, Диссертация, Институт физической химии, АН СССР, 1953.

31. С. А. Г а н т м а н, П. Д. Л у к о в ц е в, Труды Совещания по электрохимии, Из-во АН СССР, 1953, стр. 504.
 32. А. М. М у р т а з а е в, ЖФХ, 27, 1374 (1953).
 33. E. I. W a k k a d, Trans. Farad. Soc., 46, 820 (1950).
 34. И. А. Ш в а р ц, Диссертация, Минцветметзолото, 1951.
 35. Л. В. В а н ю к о в а, Диссертация, Институт физической химии АН СССР, 1948.
 36. А. И. К р а с и л ь щ и к о в, Труды Совещания по электрохимии, Изд. АН СССР, 1953, стр. 71.
 37. А. И. К р а с и л ь щ и к о в, ЖФХ, 23, 332 (1949); 26, 216 (1952).
 38. А. И. К р а с и л ь щ и к о в, В. А. А н д р е е в а, ЖФХ, 27, 389 (1953).
 39. Т. Н. Б е л и н а, А. И. К р а с и л ь щ и к о в, ЖФХ, 28, 1286 (1954).
 40. А. И. К р а с и л ь щ и к о в, Л. М. В о л ч к о в а, Л. Г. А н т о н о в а, ЖФХ, 27, 512 (1953).
 41. Т. Н. Б е л и н а, Диссертация, 1953.
-

Кандидаты хим. наук Т. Н. БЕЛИНА, А. И. КРАСИЛЬЩИКОВ

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ОКИСЛЕНИЯ ПОД ДАВЛЕНИЕМ

В предыдущих сообщениях¹ были описаны опыты по анодному окислению водорода под давлением. В дальнейшем нами были обнаружены интересные факты, связанные с анодным окислением металлов в присутствии водорода под давлением.

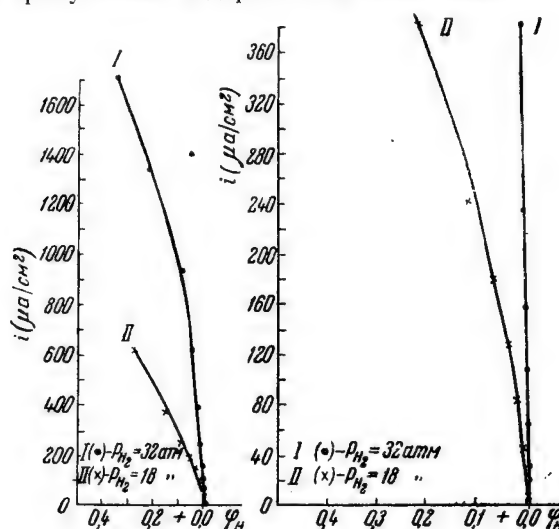


Рис. 1. Окисление водорода на гладкой платине в 1 н. растворе едкого кали при 18 и 32 атм и температуре 20°.

На рис. 1 показаны результаты опытов по окислению водорода на гладкой платине в 1,0 н. растворе едкого кали. Кривые анодной поляризации при давлениях водорода 18 и 32 атм показаны в двух масштабах. Значения потенциала измерялись против водородного электрода в том же растворе.

Зависимость между потенциалом и плотностью тока остается линейной вплоть до поляризации порядка 20—30 мВ, после чего начинает отклоняться от линейного хода. При более значительных поляризациях эта зависимость приближается к логарифмической. Большие значения коэффициента перед логарифмом

плотности тока в опытах с платиной ($b = 0,30—0,35$) могут быть объяснены окислением электрода в процессе анодной поляризации.

В последующих опытах была сделана попытка подвергнуть платиновый электрод в растворе, насыщенном водородом под давлением, предварительной активации. Однако результаты при этом получились неожиданными. После трехкратной попеременной анодной и катодной поляризации каждый раз в течение 4—5 мин. током около $1,2 \text{ ма/см}^2$ электрод отравлялся кислородом и на нем больше не устанавливался равновесный водородный потенциал. Потенциал такого электрода в отсутствие поляризующего тока был равен около $+0,010 \text{ в}$.

Активация электрода из гладкой платины в присутствии водорода под давлением достигается снятием предварительной анодной поляризационной кривой. Однако длительное выдерживание при потенциале выделения кислорода приводит не к дальнейшей активации, а к окислению электрода. Особенно быстро наступало отравление кислородом электрода при попеременной катодной и анодной поляризации. Это отравление сохранялось и после удаления следов кислорода из раствора путем многократной продувки системы чистым сжатым водородом.

На рис. 2 показана анодная поляризация предварительно отравленного кислородом электрода из гладкой платины при давлении водорода 40 атм . Зависимость между перенапряжением и плотностью тока здесь имеет приблизительно линейный характер вплоть до значений потенциала около $+0,2 \text{ в}$.

Еще более убедительные результаты были получены при длительной анодной поляризации электрода. При исследовании ионизации кислорода длительная анодная и кратковременная катодная поляризация в атмосфере кислорода приводили к получению весьма активной поверхности платинового электрода^{2,3}. Напротив, такая же обработка при насыщении раствора водородом под давлением в несколько десятков атмосфер вызывала глубокое кислородное отравление электрода. После анодной поляризации электрода в течение 12 час. током плотностью $1,2 \text{ ма/см}^2$ потенциал электрода приобретал сравнительно высокое положительное значение, которое далее практически уже не могло быть снижено. Даже несмотря на длительную последующую катодную поляризацию током небольшой плотности потенциал такого

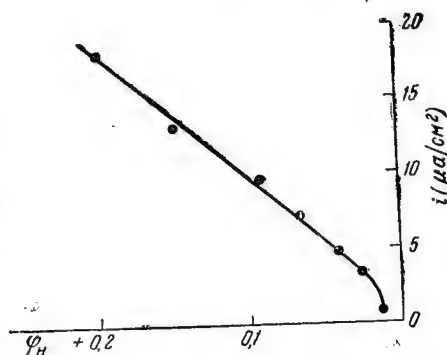


Рис. 2 Окисление водорода на предварительно окисленной гладкой платине 1 н. щелочи при 40 атм и температуре 20° .

электрода сохранял значение порядка $+0,22 - +0,24$ в. Ионизация водорода на таком окисленном электроде практически не происходила.

В дальнейшем нами были сделаны попытки исследования процесса анодного окисления водорода в щелочных растворах на платинированной платине. В этом случае поляризация была мала. При небольших плотностях тока и давлениях водорода порядка 60—90 атм поляризация была почти равна нулю; при более низких давлениях водорода и более высоких плотностях тока

поляризация не превышала 20—30 мв и оставалась приблизительно линейной, затем наступал диффузионный порог, обусловленный недостатком водорода вблизи электрода.

В опытах на гладкой платине наиболее важный результат, как нам кажется, заключается в том, что насыщение раствора водородом под давлением в большой степени усиливает способность электрода окисляться в результате анодной поляризации. На электроде, окисленном подобным образом, изменяется самый характер последующего процесса ионизации водорода.

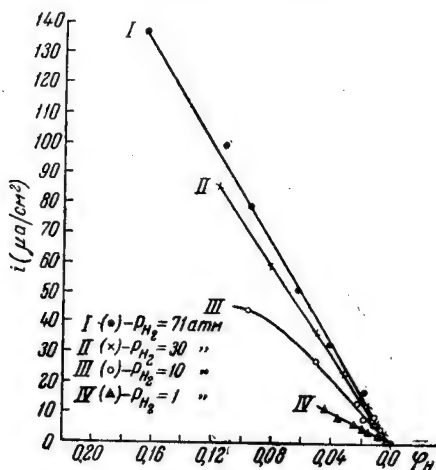


Рис. 3. Окисление водорода на никеле в 1 н. щелочи при различных давлениях.

Глубокое окисление электрода в присутствии растворенного водорода проще всего понять при допущении, что кислород, образующийся при анодной поляризации, в указанных условиях внедряется в глубь металла.

В дальнейшем нами было исследовано анодное поведение никеля в присутствии водорода под давлением также в 1,0 н. растворе едкого кали.

В этих опытах поляризация прекращалась каждый раз при сравнительно небольших значениях потенциала (около $+0,14$ в), чтобы избежать образования слоя $Ni(OH)_2$ и излишнего окисления электрода. Переходим к описанию этих опытов.

На рис. 3 приведены данные по анодному окислению водорода на никелевом электроде при давлении водорода от 1 до 71 атм. Значения потенциала здесь также были измерены против равновесного водородного электрода в том же растворе.

Как видно на рисунке, зависимость потенциала от плотности тока в исследованном интервале значений потенциала является линейной, причем перенапряжение заметно уменьшается при

каждой данной плотности тока по мере повышения давления водорода.

На рис. 4 и 5 при давлении водорода 71 и 30 *атм* показаны кривые как анодной, так и катодной поляризации никелевого электрода. На каждом из этих рисунков видны две ветви кривых. Одна—прямолинейная ветвь охватывает всю область анодной и начало катодной поляризации и вторая—криволинейная охватывает остальную область катодной поляризации. Можно было думать, что в этой области зависимость является логарифмической.

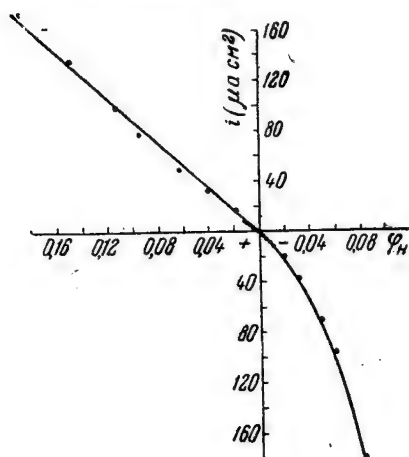


Рис. 4. Анодная и катодная поляризация никелевого электрода в 1 н. щелочи при давлении водорода 71 *атм* и температуре 20°.

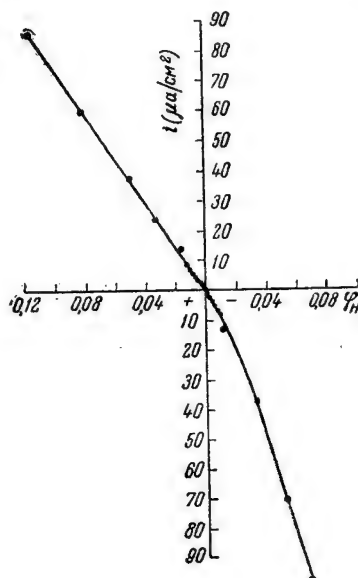


Рис. 5. Анодная и катодная поляризация никелевого электрода в 1 н. щелочи при давлении водорода 30 *атм* и температуре 20°.

Для уточнения этого вопроса на рис. 6 кривые катодной поляризации никеля показаны в полулогарифмической сетке. Из рисунка видно, что, начиная с некоторой небольшой плотности тока, зависимость между потенциалом и плотностью тока действительно является логарифмической. Значение коэффициента перед логарифмом плотности тока для катодного выделения водорода на никеле составляет 0,08—0,09. Перенапряжение катодного выделения водорода несколько снижается по мере увеличения давления водорода.

Следует отметить, что при более высоких величинах давления водорода зависимость между перенапряжением и плотностью тока при анодной поляризации в некоторых случаях начинает несколько отклоняться от линейной. В качестве примера на рис. 7 показаны результаты анодной поляризации никеля в 1 н. растворе едкого кали при давлении водорода 205 *атм* (кривая I). При

достижении потенциала $+0,18$ в потенциал начинал возрастать при неизменной силе тока до значения порядка $+0,40$ — $+0,42$ в. При этом значение потенциала переставало зависеть от плотности тока — наступало фазовое окисление электрода. (Это фазовое окисление наблюдалось нами лишь в некоторых опытах.) При повторной анодной поляризации окисление водорода протекало в описываемом случае при значительно более низких плотностях тока, а зависимость перенапряжения от плотности тока была практически прямолинейной до значения

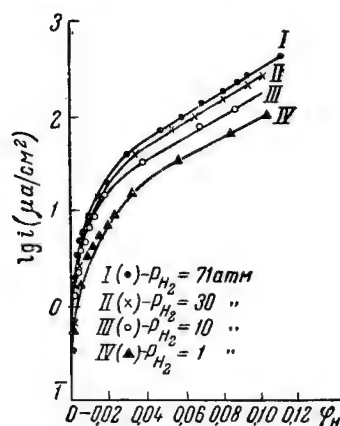


Рис. 6. Катодная поляризация никеля в 1 н. щелочи при различных давлениях водорода в полулогарифмической сетке.

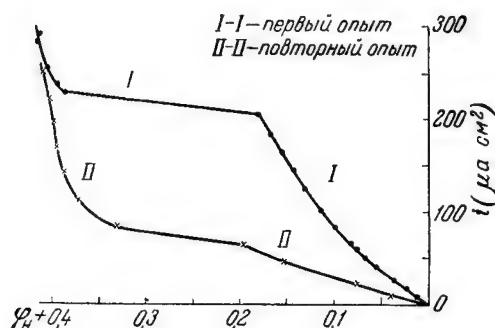


Рис. 7. Анодная поляризация никелевого электрода в 1 н. щелочи при давлении водорода 205 атм и температуре 20°.

потенциала около $+0,20$ в (см. кривая *II*). Затем потенциал возрастал до значения около $+0,42$ в, после чего вновь практически переставал зависеть от плотности тока.

Следует указать, что подобное фазовое окисление никелевого электрода удавалось наблюдать при давлении водорода выше 110—120 атм, причем выше 120 атм потенциал этого фазового равновесия практически не зависел от давления водорода. Ниже показаны значения потенциала фазового окисления электрода против водородного электрода в том же растворе в исследованном нами интервале давлений водорода от 130 до 320 атм.

Давление водорода, атм	Потенциал, в
130	$+0,40$ — $+0,42$
165	$+0,40$ — $+0,42$
205	$+0,40$ — $+0,42$
240	$+0,40$ — $+0,41$
320	$+0,40$ — $+0,42$

При давлении водорода 100 *атм* и ниже фазовое окисление никелевого электрода в описанных опытах не имело места. Наблюденные факты могут быть объяснены следующим образом. При давлении водорода ниже 100 *атм* анодная поляризация никеля в щелочи приводит сначала к образованию поверхностного окисла $\text{Ni}(\text{OH})_2$, затем к его дальнейшему окислению до Ni_2O_3 . Потенциал равновесия $\text{Ni}(\text{OH})_2\text{—Ni}_2\text{O}_3$ равен +1,37 *в* против водородного электрода в том же растворе. Напротив, при давлении водорода выше 120 *атм* имело место прямое окисление электрода до Ni_2O_3 , причем потенциал равновесия $\text{Ni—Ni}_2\text{O}_3$ равен около +0,42 *в*. Это объяснение является, конечно, только предварительным.

В данном случае повышение давления водорода приводило к увеличению валентности образующегося окисла. Из этого следует, что действие водорода приводит к увеличению прочности связи металла с кислородом.

Отметим попутно работу В. В. Лосева и Б. Н. Кабанова⁴. Авторы отмечают, что в некоторых случаях при анодной поляризации в горячих концентрированных растворах щелочи железо приобретает способность переходить в раствор не в двухвалентной, а в трехвалентной форме.

Здесь имеется определенная аналогия с нашими наблюдениями по окислению никеля, так как причины повышения валентности образующихся соединений в обоих случаях, по видимому, сводятся к адсорбционным явлениям на поверхности электродов в процессе их анодной поляризации.

На основании проведенных опытов мы приходим к выводу, что высокое равновесное давление водорода над раствором в некоторых случаях усиливает окисление никеля при его анодной поляризации и придает образующемуся окислу свойства фазового и одновременно пассивирующего окисла.

Поскольку все опыты мы проводили на воздушноокисленном никеле, можно одновременно выдвинуть также и предположение, что пребывание в растворе, насыщенном водородом под давлением, приводит к упрочнению воздушного окисла никеля, причем это упрочнение сохраняется при последующем уменьшении давления водорода.

Применявшаяся нами методика работы заключалась в том, что сначала снималась поляризационная кривая при более высоком давлении водорода, затем давление водорода постепенно уменьшалось и последующие поляризационные кривые снимались при более низких значениях давления водорода.

Вероятно, именно поэтому найденная нами зависимость между перенапряжением и плотностью тока даже при давлении водорода 1 *атм* носила линейный характер, тогда как другими авторами при атмосферном давлении водорода, как правило, обнаруживалась обычная логарифмическая зависимость для процесса ионизации водорода на никеле^{5, 6}.

В отличие от технических сплавов никеля с железом, на чистом никеле повторные опыты анодной и катодной поляризации не оказывают практически влияния на ход и характер последующих поляризационных кривых, как это видно, например, на рис. 8 и 9.

Многочисленные факты заставляют предположить, что кислород и водород оказывают взаимное влияние друг на друга при их совместной адсорбции. Это взаимное влияние помогает понять тот факт, что прочность адсорбционных окислов, образующихся

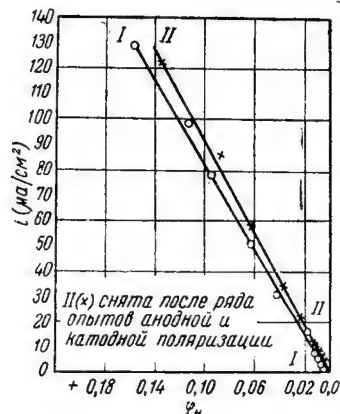


Рис. 8. Окисление водорода на никеле в 1 н. щелочи при давлении 71 атм и температуре 20°.

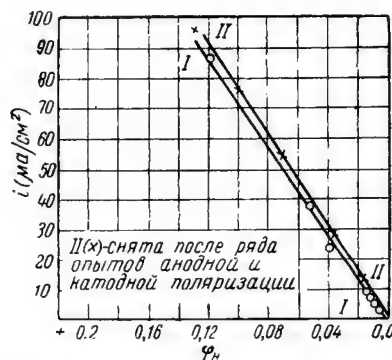


Рис. 9. Окисление водорода на никеле в 1 н. щелочи при давлении 30 атм и температуре 20°.

при анодной поляризации платины и никеля, возрастает по мере повышения давления водорода. Это же взаимное влияние помогает также понять, почему именно катодное восстановление кислорода на платине^{2,3} протекает через взаимодействие молекулы кислорода с адсорбированными атомами водорода при таких значениях потенциала, при которых адсорбция атомарного водорода в атмосфере чистого водорода отсутствует. Можно думать, что в атмосфере кислорода, в особенности при высоких его давлениях, адсорбция катодно образующихся атомов водорода оказывается выше, чем в атмосфере водорода.

Выводы

1. Исследовано анодное окисление платины и никеля в присутствии водорода под давлением.
2. Присутствие растворенного водорода облегчает адсорбцию аноднообразующихся поверхностных окислов. Повышение давления водорода приводит к дальнейшему увеличению прочности этих окислов.

3. Высказано предположение о взаимном влиянии кислорода и водорода при их совместной адсорбции. Присутствие растворенного молекулярного кислорода в свою очередь облегчает адсорбцию катоднообразующихся атомов водорода.

Литература

1. М. Л. Рутковский, В. Д. Плясунов, А. И. Красильщиков, Труды ГИАП, вып. IV, Госхимиздат, 1954, стр. 201; Т. Н. Белина, А. И. Красильщиков, Труды ГИАП, вып. III, Госхимиздат, 1954, стр. 173, 175.
 2. А. И. Красильщиков, В. А. Андреева, ЖФХ, 27, 389 (1953).
 3. Т. Н. Белина, А. И. Красильщиков, ЖФХ, 28, 1286 (1954).
 4. В. В. Лосев, Б. Н. Кабанов, ЖФХ, 28, 824, 914 (1954).
 5. П. Д. Луковцев, С. Д. Левина, А. Н. Фрумкин, ЖФХ, 13, 916 (1939).
 6. О. К. Давтян, Проблема непосредственного превращения химической энергии топлива в электрическую, Изд. АН СССР, 1947.
-

УШ. АНАЛИЗЫ И МЕТОДИКА ЛАБОРАТОРНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Ф. М. РАПОПОРТ, П. А. ХОДАК, Т. И. ШАТРОВСКАЯ

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВЛАГИ В ГАЗАХ, СОДЕРЖАЩИХ ЭТИЛЕНОВЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ

Наиболее распространенным в заводской практике методом определения влаги в газах является весовой метод, основанный на поглощении влаги твердыми сорбентами—пятиокисью фосфора, плавленной едкой щелочью и хлоридом кальция. При анализе газов с малыми концентрациями влаги весовой метод не дает надежных результатов; кроме того, он длителен и позволяет определять лишь среднее содержание влаги в газе за большой промежуток времени, что затрудняет оперативный контроль производственных процессов.

В некоторых случаях весовой метод не может быть применен из-за побочных реакций применяемых сорбентов с компонентами исследуемой газовой смеси.

При выборе метода для определения содержания влаги в этиленовой фракции коксового газа мы встретились со следующими затруднениями. Анализу подлежал газ после очистки от влаги в скрубберах с твердой едкой щелочью с предполагаемым содержанием влаги от нескольких $мг/м^3$ до 30—40 $мг/м^3$. Таким образом, весовое определение влаги поглощением едкой щелочью в данном случае было нецелесообразно. Применение в качестве сорбента пятиокиси фосфора оказалось неприемлемым вследствие взаимодействия между пятиокисью фосфора и этиленом с образованием продуктов присоединения или полимеризации. Также непригодно было применение хлорида кальция ввиду высокой упругости водяного пара над ним.

Из других методов определения влажности газов в производственном контроле довольно часто используется метод измерения точки росы. Этот метод не мог быть использован при анализе этиленовой фракции, так как содержащиеся в ней в небольших количествах высшие непредельные углеводороды этиленовой группы конденсируются при температуре более высокой, чем ожидавшаяся точка росы.

Авторы проверили возможность применения для анализа этиленовой фракции объемного метода определения влаги,

основанного на взаимодействии H_2O с иод-пиридиновым реактивом (76 г кристаллического иода, 200 мл пиридина и 60 г двуокиси серы в 1 л метанольного раствора)¹.

При этом была использована методика, предложенная одним из авторов², которая заключается в поглощении влаги этиленгликолем при пропускании через него газа со скоростью до 20 л/час и последующем титровании полученного раствора иод-пиридиновым реактивом до появления желто-коричневой окраски.

В предыдущей работе² была показана целесообразность применения иод-пиридинового метода для анализа газов: относительная погрешность определения влаги по этому методу не превышает 5 % (при анализе газа с содержанием влаги около 40 мг/м³) и в среднем составляет около 2 %; при этом сокращается продолжительность анализа по сравнению с весовым методом.

Как известно, этилен и другие этиленовые углеводороды (пропилен, бутилен и т. д.) взаимодействуют с иодом, образуя соответствующие иодпроизводные. Поэтому для решения вопроса о том, пригоден ли иод-пиридиновый метод для анализа этиленовой фракции, необходимо было располагать данными о растворимости этилена в этиленгликоле.

В литературе эти данные отсутствуют. Для получения необходимых данных был поставлен ряд опытов в лабораторных условиях*.

При проведении опытов поток этилена из баллона, после предварительной осушки в колонке с пятиокисью фосфора, направляли со скоростью 3—5 л/час через два поглотителя, содержащих каждый по 5 мл предварительно осушенного этиленгликоля**. Газ пропускали в течение 2—3 час., затем жидкость в поглотителях титровали иод-пиридиновым раствором. Одновременно производили контрольное титрование этиленгликоля, взятого для опыта.

Как видно из полученных данных (табл. 1), количество иод-пиридинового раствора, пошедшего на титрование этиленгликоля после пропускания через него сухого этилена в течение нескольких часов, не превышало расхода на контрольное титрование. Наблюдавшиеся отклонения в ту или иную сторону составляли около 0,1 мл иод-пиридинового раствора, что лежит в пределах погрешности титрования.

Полученные результаты позволили сделать вывод, что этилен практически не растворяется в этиленгликоле, и последний может быть применен для поглощения влаги из этиленовой фракции и других этиленсодержащих газов.

Воспроизводимость определений влаги объемным методом была проверена сравнительными параллельными анализами чистого

* Работа проведена при участии З. П. Тимохиной.

** В опытах был использован как чистый этилен, так и этилен, содержащий примесь высших этиленовых углеводородов.

Таблица 1

Растворимость этилена в этиленгликоле

Время пропускания этилена через этиленгликоль, часы	Количество иод-пири- динового раствора, пошедшего на титро- вание раствора в пер- вом поглотителе, мл	Количество иод-пири- динового раствора, пошедшего на титро- вание раствора во втором поглотителе, мл	Количество иод-пири- динового раствора, пошедшего на конт- рольное титрование этиленгликоля, мл
3	0,9	0,9	1,0
2	0,9	1,0	1,0
2,5	1,1	1,0	1,0
2,5	1,0	1,05	1,0
2	1,0	1,0	1,0
2	1,1	1,0	1,05
3	1,1	1,1	1,05
2	2,8	2,7	2,7
3	2,5	2,6	2,6

го этилена и промышленного газа, содержавшего, кроме этилена, около 5 % пропилена и небольшие количества высших алкенов.

Данные опытов показали вполне удовлетворительную сходимость результатов (табл. 2). Расхождения лежали в пределах 0,7—2,4 % и в среднем составляли около 1,5 %.

Таблица 2

Воспроизводимость результатов анализа

Исследуемый газ	Найденное содержание влаги, мг/м ³		Среднее содержание влаги, мг/м ³	Отклонение от среднего значения, %
	параллельные определения			
	определение первое	определение второе		
Этилен	520	546	533	2,4
»	538	523	530	1,3
»	609	625	617	1,3
»	621	643	632	1,7
»	741	730	735	0,7
Этиленовая фрак- ция коксового газа	1200	1220	1210	0,8
То же	540	520	530	1,8
»	1610	1660	1635	1,5
»	1480	1430	1455	1,7
»	1120	1090	1105	1,3

Выводы

1. Установлена пригодность объемного метода определения влаги, основанного на титровании иод-пиридиновым реактивом, для анализа этиленовой фракции коксового газа и других этилен-содержащих газов.

2. Воспроизводимость анализов вполне удовлетворительна. Расхождения между параллельными анализами не превышают 2,4 % и в среднем составляют 1,5 %.

Литература

1. Дж. Митчелл, Д. Смит, Акватрия, Издательство, 1952.
 2. Ф. М. Рапопорт, Труды ГИАП, вып. III, Госхимиздат 1954.
-

Sanitized Copy Approved for Release 2010/04/26 : CIA-RDP80T00246A043700350001-8

Редактор *И. М. Черкасская*

Техн. редактор *В. И. Корнеева*

Т 03792

Подписано в печать 20/VI 1956 г.

Бумага 60×921₁₆—11,5 бумажных—23 печатных листа

Уч.-изд. листов 22,8

Тираж 1000 экз.

Заказ 1

Издание заказное

Типография Госхимиздата. Москва, 88. Угренская

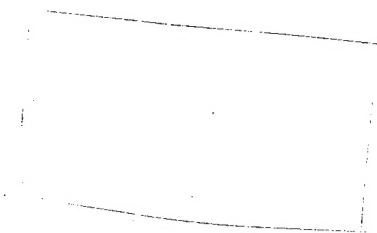
Sanitized Copy Approved for Release 2010/04/26 : CIA-RDP80T00246A043700350001-8

ОПЕЧАТКИ

Стр.	Строка	Напечатано	Должно быть
41	19 снизу	инертные углеводороды	химически инертные газы
65	Рис. 5, подпись	$m \frac{1}{P_{CO}}$	$m - \frac{1}{P_{CO}}$
77	Графа 6, строка 2 сверху	86,2	86,9
77	Графа 6, строка 3 сверху	89,9	89,2
119	2 снизу	Б р у н е	Б р у н с
124	Рис. 3, подпись	400, 450, 475 и 500	400
124	Рис. 4, подпись	450, 475 и 500	500
124	Рис. 5, подпись	475 и 500	475
128	18 сверху	реакций (1).	реакций (1) и реакции водяного газа.
130	4 снизу	изданиях ¹³⁻¹⁵ .	изданиях ^{14, 15} .
137	Графа 6, строка 4 сверху	+478	—478
138	Рис. 1, подпись	(2—5)	(13—16)
139	10 сверху	(1, 1а, 13—17)	(1, 13—17)
141	Таблица 5, графа 6	$\lg K = \lg \frac{P^3_{CH_4}}{P_{C_3H_8} P_{H_2}}$	$\lg K = \lg \frac{P^3_{CH_4}}{P_{C_3H_8} P^2_{H_2}}$
189	4 сверху	5 часа	0,5 часа
207	Рис. 3, подпись	адсорбированных	неадсорбированных
215	18 сверху	из рис. 1	из рис. 2
215	27 сверху	1,3	3,1
222	23 сверху	образования ¹	образования ⁴
226	Рис. 12	Во второй шкале снизу пропущена надпись «Содержание кислорода в смеси, %»	
272	6 снизу	190 г/л (NO ₃) ₂	190 г/л Ca(NO ₃) ₂
291	19 снизу	1—12%	1—1,2%
301	1 снизу	300—750	300—630
305	12 снизу	0,32—0,82	0,17—0,83
344	3 сверху	пока	тока

Sanitized Copy Approved for Release 2010/04/26 : CIA-RDP80T00246A043700350001-8

Издание заказное



Sanitized Copy Approved for Release 2010/04/26 : CIA-RDP80T00246A043700350001-8